THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques DELSARTE
INGÉNIEUR ENSCS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE HÉLICOIDALE DU D-POLY-β-HYDROXYBUTYRATE (PHB)

Soutenue le 23 mars 1973 devant la Commission d'Examen

MM. H. BENOIT Président
J. M. LEHN Examinateur
G. WEILL Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548001_0019

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques DELSARTE

INGÉNIEUR ENSCS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE HÉLICOIDALE DU D-POLY-β-HYDROXYBUTYRATE (PHB)

Soutenue le 23 mars 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	H. BENOIT	Président
	J. M. LEHN	Examinateur
	G. WEILL	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1973

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A.CHAUMONT
Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G.KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES - SCIENCES .

Doyens honoraires : A.KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.
Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

H.FORESTIER	Chimie générale
J.ROTHE	Physique du Globe
P.LACROUTE	Astronomie
J.H.VIVIEN	Zool.et Embryologie expérimentales
S.GORODETZKY	Physique génér. et Physique nucl.
L.SACKMANN	Mécanique des Fluides
J.BYE	Chimie Physique
M.PEREY	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	Biologie générale
H.BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	Physique générale et Physique corp.
G.MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	Physique du Globe
H.SAUCIER	Minéralogie
R.ROHMER	Chimie minérale
A.GAGNIEU	Botanique
F.STUTINSKY	Physiologie générale
B.WURTZ	Chimie biologique
J.BRENET	Electrochimie
J.P.EBEL	Chimie biologique
G.OURISSON	Chimie
A.COCHE	Physique nucléaire
R.CERF	Physique générale
J.FRENKEL	Mathématiques
A.DELUZARCHE	Chimie
R.ARMBRUSTER	Physique
A.ROCHE	Physique du Globe
LHIRTH	Microbiologie
A.FUCHS	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	Physique
P.MIALHE	Physiologie animale
D.MAGNAC	Physique
M.DAUNE	Biophysique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
D.BERNARD	Méthode mathémat. dela Physique
E.DANIEL	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	Physique
G.REEB	Topologie
J.WUCHER	Physique
M.BRINI	Chimie
H.DURANTON	Botanique
R.WEISS	Chimie
P.FEDERLIN	Chimie
J.P.SCHWING	Chimie
M.SIESKIN D	Physique
G.MONSONEGO	Physique théorique
C.WIPPLER	Physicochimie des Hts Polymères ind.
G.WEILL	Physique
A.CLAUSS	Chimie
E.FOLLENIUS	Zoologie
J.LUCAS	Géologie
J.J.THIEBOLD	Biologie animale
G.GLAESER	Mathématiques
J.H.WEIL	Chimie biologique
X.FERNIQUE	Mathématiques
F.GAUTIER	Physique
V.AVANISSIAN	Analyse supérieure
F.LACROUTE	Biologie végétale
J.P.EBERHART	Minéralogie
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
F.BECKER	Physique mathématique
Fr.SCHALLER	Biologie générale
Fr.GAULT	Chimie organique
M.GOUNOT	Botanique
J.DEHAND	Chimie minérale
C.GODBILLON	Mathématiques
J.ROUX	Botanique
R.VOLTZ	Physique théorique
A.MICHARD	Géologie
J.J.RIEHL	Chimie
R.GERARD	Mathématiques
M.DAIRE	Chimie phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques

Professeurs associés

A.BANDERET (E.A.H.P.) - H.HAKEN (Phys.) - L.LEITE-LOPEZ (Phys.) - M.HERRERA (Math.) - R. MILNE (Microbiologie).

... / .....

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
M.GROSMANN	Physique
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie Organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
C.SCHOELLER	Mathématiques
J.FARAUT	Mathématiques
J.P.RAMIS	Mathématiques Générales
R.FEIDT	Mécanique des Fluides
D.VIAUD	Mathématiques
R.KIRSCH	Zoologie
J.SOMMER	Chimie Appliquée
A.HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.LEROY	Chimie
C.PESKINE	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

J.SITTLER	Géologie

Maîtres de Conférences associés

P.FELLNER	Biochimie
St.RALLIS	Mathématiques
R.SMYTHE	Chimie

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.TAGLANG	Physique
J.P.DONNET	Chimie Physique
R.WEY	Chimie
G.SUTTER	Physique électronique
H.DANAN	Physique
J.STREITH	Chimie
J.MARTINET	Mathématiques
C.SCHIFFMANN	Mathématiques
J.FAURE	Chimie Physique
Chr.WINTER	Physique
Fr.SCHMITT	Physique
A.JAEGLE	Physique
A.KALT	Chimie Physique
R.LUTZ	Mathématiques
J.LAHAYE	MR Physicochimie ato. - ioni.
B.SIFFERT	MR Cristallo. et Minéralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	Chimie
M.GROSS	Chimie

Mulhouse

G.PERNY	Physique Appliquée
R.MANQUENOUILLE	Mathémat. Appliquées
G.METZGER	Electronique
B.LAVILLE ST-MARTIN	Physique Appliquée
R.STEIN	Phys. Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

P.BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique
A.PETROVIC	DR	Médecine
P.REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
H.BRAUN	MR	Phys. corpuscul.
M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.COFFIN	MR	Phys. Nucléaire et corp.
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique Nucléaire
J.DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E.FRANTA	MR	Physicochimie mol.
J.M.FRIEDT	MR	Physicochi. atom. et ioni.
A.FRIDMANN	MR	Physique Corpusculaire
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.LLORET	MR	Physique Corpusculaire
C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
M.NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M.PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P.SIFFERT	MR	Phys. rayon et Electron. nucl.
Cl.SITTLER	MR	Géologie
M.SUFFERT	MR	Basses Energies
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromolécul.
A.VEILLARD	MR	Chimie
A.WAKSMAN	MR	Biochimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon et Electron. nucl.
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
J.WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch. macromolécul.

A mes parents

A Cathy et à notre fils

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henri BENOIT de m'y avoir accueilli.

Monsieur le Professeur Gilbert WEILL a assuré à ce travail une direction quasi quotidienne. Je lui dois l'essentiel de ma formation de chercheur grace aux nombreux conseils et aux discussions que j'ai eues avec lui. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Une partie de ce travail a été effectuée dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Jean-Marie LEHN, qui a bien voulu accepter de juger cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I Caractéristiques structurales du pHB 4

1. A l'état solide 5
2. A l'état solution 5

CHAPITRE II Propriétés optiques du pHB et de ses composés modèles 10

1. Relation entre dichroisme circulaire (DC) et dispersion du pouvoir optique rotatoire (DOR)
2. Le pouvoir optique rotatoire des hélices 15
3. Matériel et méthode
4. Etude du pHB 20
   a) comparaison du DC et de la DOR dans le TFE 20
   b) analyse de la DOR dans le DMF 25
5. Etude des composés modèles 26
6. Discussion des résultats 31

Annexe. Méthodes de synthèse des produits utilisés 34

A. Produits optiquement actifs 34

B. Produits racémiques 38

CHAPITRE III Etude par résonance magnétique nucléaire du pHB en l'absence et en présence de terres rares 42

1. Spectre RMN du pHB dans le $CDCl_3$ et le TFE 42
2. Principe des déplacements chimiques induits par les chélates de terres rares et leur application aux polymères 52

3. Cas du pHB en présence de quelques chélates de terres rares 56

a) Utilisation de l'$Eu(fod)_3$ 56
b) Utilisation de l'$Eu(thd)_3$ 64
c) Utilisation du $Pr(fod)_3$ 64

4. Calcul des facteurs géométriques pour les conformations hélicoïdales 2_1 de pas 5.96 Å 71

- Principe de calcul 71
- Organigramme de calcul 74
- Description des sous programmes 76
  a) calcul des coordonnées atomiques 76
  b) calcul des facteurs géométriques 78
  c) changement de système d'axes 78

5. Exploitation du programme 79

A. Exploration pour une valeur fixe de ψ 79
B. Exploration des 4 angles de 10° en 10° 82
C. Calcul des facteurs géométriques des hélices de Cornibert et d'Okamura 85
D. Raffinement de la structure 86

6. Essai d'application de la méthode des déplacements induits à la résonance du ^{13}C 93

a) étude de la résonance ^{13}C du pHB 93
b) étude de l'acétate de méthyle 94
c) conclusion 97

CONCLUSION 98

INTRODUCTION

Pour des raisons simples d'invariance translationnelle, la forme d'énergie minimum d'un polymère stéréorégulier est une hélice. De ce fait les diagrammes de fibre obtenus sur les polymères cristallins par diffraction des RX et les clichés de diffraction électronique obtenus sur des monocristaux - qui sont dans le cas des polymères toujours de très petite épaisseur (de l'ordre de cent à quelques centaines d'Angtröms) - fournissent aisément outre le groupe de symétrie et les dimensions de la maille la distance de répétition le long de l'axe des hélices et le nombre de motifs monomères par tour. La résolution des clichés n'est cependant jamais suffisante pour permettre la détermination des coordonnées atomiques. Or, dès que le motif de répétition possède plus de deux liaisons et donc plus de deux angles de rotation interne, il existe un grand nombre d'hélices possédant une même distance de répétition pour un nombre donné de motifs par tour.

Le choix entre ces hélices est alors en général basé sur le calcul de leur énergie. La forme la plus simple en est l'examen de modèles moléculaires qui permet d'exclure les conformations "stériquement" impossibles. Des méthodes plus élaborées impliquent le calcul sur ordinateur des différentes contributions à l'énergie d'une conformation qui incluent les potentiels de torsion, les interactions de type Lennard Jones entre atomes non liés, les interactions liées à la présence de dipoles permanents, les interactions intermoléculaires entre hélices dans le cristal. Ces calculs font en général apparaître plusieurs "puits" de potentiel entre lesquels le choix peut parfois être fait :

- en recalculant et en comparant qualitativement les intensités des taches de diffraction. Mais ce calcul

contient des paramètres supplémentaires liés à la disposition relative des hélices dans la maille.

- en tirant parti de données expérimentales additionnelles comme le dichroisme de certaines bandes de vibration I.R.

Dans un certain nombre de cas, les structures hélicoïdales observées à l'état solide se conservent en solution. Leur mise en évidence repose sur une combinaison de méthodes hydrodynamiques, des méthodes de diffusion de la lumière ou de diffraction des RX aux petits angles, et de méthodes optiques, en particulier les anomalies de pouvoir optique rotatoire lorsque le polymère contient un centre asymétrique qui favorise un sens de rotation de l'hélice polymère.

L'étude quantitative de ces anomalies optiques peut en principe permettre de remonter à la géométrie de l'hélice et aux positions atomiques. La théorie indique cependant que partant d'une géométrie, le nombre de termes de perturbation, pouvant être de même ordre de grandeur et de signe différent, exige à priori de bien connaître la fonction d'onde du chromophoreétudié et les caractéristiques optiques (force d'oscillateur des transitions, tenseur des polarisabilités) de tous les groupes ou liaisons du polymère. Dans le cas des polypeptides où sont connues pour un même squelette diverses conformations, l'accord entre l'expérience et les calculs théoriques prenant en compte un nombre limité de transitions optiques est semi quantitatif.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés au D-poly-β-hydroxybutyrate (pHB), polymère naturel dont l'hélice cristallographique est connue et dont des travaux récents effectués au Canada et au CRM indiquent qu'il

conserve dans certains solvants une structure largement hélicoïdale. Tandis que Cornibert au Canada conduisait un calcul d'énergie des conformations hélicoïdales du type décrit ci-dessus, nous avons entrepris une étude optique et RMN ayant 2 buts principaux :

1) Par une analyse détaillée du pouvoir optique rotatoire et du dichroisme circulaire du pHB et de composés modèles

- fournir des arguments supplémentaires quant à la persistance des structures hélicoïdales en solution.

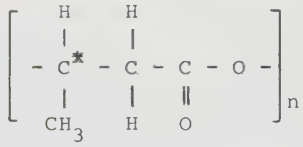
- caractériser de manière quantitative les anomalies optiques associées aux deux premières transitions optiques $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ en vue de leur interprétation théorique ultérieure en fonction de la géométrie.

2) Montrer que l'utilisation en RMN de la méthode des déplacements chimiques induits par les terres rares, qui n'avait jamais été appliquée de manière quantitative à un homopolymère stéréorégulier, permet la détermination univoque des angles de rotation interne qui caractérisent la configuration hélicoïdale du pHB.

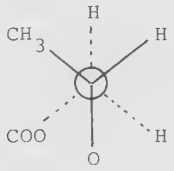
CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DU pHB

Le pHB est un polymère naturel, présent comme réserve dans un grand nombre de bactéries. Découvert en 1927 par Lemoigne[1], sa structure chimique a été établie sans ambiguité comme le polyester de l'acide (D-)-β-hydroxybutyrique de formule



le centre asymétrique ayant la configuration absolue S correspondant en projection de Newman à



Les produits extraits de différentes bactéries ne diffèrent que par la masse moléculaire, qui se répercute sur le point de fusion compris entre 150 et 189°[2,3]. Par contre les diagrammes de fibre obtenus sur des films orientés ne présentent aucune différence[4] et se caractérisent par une période de fibre égale à 5,9 Å.

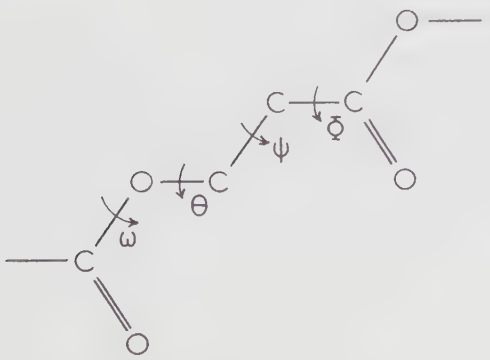
Lorsque nous avons commencé ce travail, les données structurales connues provenaient presque exclusivement des études faites à l'état solide et en solution par Okamura et Marchessault[5] complétées par les études en solution effectuées au CRM par Cornibert, Marchessault, Weill et Benoit[6]. Nous en rappellerons la base et les conclusions.

1. A l'état solide

L'étude détaillée des diagrammes de fibre[5a] révèle une maille orthorhombique : a = 5,76 Å, b = 13.20 Å, c = 5,96 Å, l'axe c est dirigé suivant l'axe de la fibre. Le groupe d'espace est $P_{21\ 21\ 21}$. Ceci implique une hélice moléculaire contenant 2 motifs monomères par tour avec un pas de 5,96 Å.

L'étude en infra rouge polarisé d'un film étiré indique que l'absorption à 1735-1750 cm^{-1}, attribuée à la vibration de valence du groupe C = O présente un dichroisme perpendiculaire.

Sur la base de l'examen de modèles moléculaires, Okamura et Marchessault ont proposé une conformation moléculaire caractérisée par les 4 angles de rotation interne ω, θ, ψ et ϕ comme indiqué sur la figure ci-dessous, les angles étant repérés à partir de la conformation totalement étirée :



Ils adoptent le jeu de valeurs :

$\omega = 34°$ $\theta = 293°$ $\psi = 218°$ $\phi = 266°$

2. A l'état solution

Les mesures de viscosité intrinsèque et de sédimentation en fonction de la masse moléculaire d'Okamura[5c] conduisent à distinguer deux série de solvants sur la base de la relation de Mark Houwink

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

En prenant pour masse la moyenne en nombre obtenue par osmométrie la valeur de α est de

1,3 dans le chloroforme et le trifluoroethanol (TFE)
0,7 dans l'acide dichloracétique (DCA)

Compte tenu de la forte polydispersité, caractérisée par le rapport des masses moyennes en poids et en nombre, la première étant calculée en combinant la viscosité intrinsèque et la constante de sédimentation, les conclusions quant à la forme et à la rigidité du polymère dans les deux solvants restent ambiguës.

Un argument en faveur d'une structure hélicoïdale dans les solvants pour laquelle on a une valeur élevée de α est fournie par l'étude de la dispersion du pouvoir optique rotatoire. Celle-ci dépend en effet fortement du solvant et présente deux types de comportement qualitativement différents dans deux séries de solvants chloroforme, TFE, dichloréthylène où l'on retrouve les solvants de α élevé d'une part, diméthylformamide (DMF), DCA où l'on retrouve les solvants de α faible d'autre part.

En étudiant la variation de la rotation spécifique à la longueur d'onde où la différence est maximum en fonction de la composition du mélange chloroforme-DCA, on observe une brusque transition qui peut être également induite par une variation de température au voisinage de la composition critique à température ordinaire. Ce comportement suggère fortement l'existence d'une transition coopérative hélice-chaîne.

Cependant, l'étude de la rotation à la raie D du sodium pour une série d'oligomères et le polymère ne marque aucune discontinuité et sa variation s'interprète parfaitement en termes d'effet de bout, ce qui impliquerait que du tétramère au polymère il n'y a aucun changement notable de conformation. Cependant, la rotation à une longueur d'onde aussi élevée peut être très peu sensible au détail de la redistribution des forces rotatoires entre les transitions dans l'U.V. lointain.

L'ensemble des résultats optiques et hydrodynamiques dans le chloroforme et le TFE a été interprété par Okamura en termes d'une hélice interrompue donnant une structure semi rigide.

L'élucidation complète de ce modèle a été effectuée par Cornibert[6] à partir de mesures de diffusion de la lumière. L'étude sur des masses élevées en solution dans le trifluoroéthanol de la variation angulaire de l'intensité permet de démontrer que la molécule peut être assimilée à un bâtonnet rigide, mais sa longueur et sa masse par unité de longueur correspondent à un repliement de l'hélice cristallographique sur elle-même. Le nombre de repliements dépendant de la masse moléculaire et de la température, on explique également parfaitement les variations de la viscosité avec la masse. Le moment dipolaire permanent est en accord avec ce modèle de repliement.

L'ensemble des résultats confirme le maintien de la structure hélicoïdale en solution en dehors de quelques points de repliement. Une comparaison préliminaire du dichroïsme circulaire associé à la transition $n\pi^*$ du groupe carbonyle pour un film de pHB et une solution dans le TFE ne révèle d'ailleurs aucune différence significative.

Le travail de Cornibert contient également une première approche de la détermination de la conformation locale à partir du spectre RMN. Celui-ci est très bien résolu. Interprété en ABX, il fournit des constantes de couplage vicinales incompatibles avec l'angle de rotation interne $\psi = 218°$ proposé par Okamura[7].

C'est sur la base de ces résultats que nous avons entrepris l'étude dont les objectifs ont été précisés dans l'introduction.

Parallèlement pendant la durée de ce travail, Cornibert a effectué au Canada le calcul d'énergie conformationnelle du pHB[8]. Celui-ci le conduit à proposer 3 conformations hélicoïdales correspondant à des minimas d'énergie voisins et dont les paramètres sont (en degrés) :

	I	II	III
ω	0	4	36
θ	322	240	318
ϕ	149	41	247
ψ	123	211	220

avec une préférence énergétique pour la conformation I.

Son spectre de diffraction recalculé est bien compatible avec les données expérimentales.

Nous verrons que ces structures peuvent être mises à l'épreuve de notre méthode RMN qui se révèle plus fine pour la détermination des conformations.

CHAPITRE II

PROPRIETES OPTIQUES DU pHB ET DE SES COMPOSES MODELES

Depuis la mise en évidence que le pouvoir optique rotatoire anormalement élevé des polypeptides dans certains solvants est lié au maintien de la structure hélicoïdale et que l'anomalie disparait lorsque l'édifice hélicoïdal est détruit par addition d'autres solvants ou variation de température, beaucoup d'espoirs ont été mis dans l'utilisation du pouvoir optique rotatoire et du dichroïsme circulaire pour l'étude de la structure des biopolymères. Ils reposent sur :

- la possibilité d'extraire un maximum d'information sur les transitions optiquement actives jusque dans l'UV lointain par une analyse simultanée de la dispersion du pouvoir optique rotatoire et du dichroïsme circulaire,

- le développement des théories de perturbation sous une forme permettant d'incorporer directement un maximum de données expérimentales dans le calcul,

- la comparaison des constantes optiques du polymère et de composés modèles.

1. Relation entre dichroïsme circulaire (DC) et dispersion du pouvoir optique rotatoire (DOR)

Nous ne reviendrons pas ici sur les bases de l'activité optique et nous contenterons de rappeler que le pouvoir optique rotatoire et le dichroïsme circulaire sont directement liés aux différences des parties réelles n et imaginaires K de l'indice

de réfraction d'un milieu pour les lumières circulairement polarisées gauche et droite :

$$\left[\Phi\right] = \frac{\pi\nu}{C} \left[n_G - n_D \right] L$$
$$t_g\, \theta = th \left[\frac{K_G - K_D}{4} \right] L \qquad (1)$$

où ν est la fréquence du rayonnement
C la vitesse de la lumière
L l'épaisseur du milieu
$\left[\Phi\right]$ l'angle de rotation du plan de polarisation
θ l'ellipsicité de la lumière transmise

Pour des solutions on définit :

la rotation molaire (en $d°^S$/décimètre môle)

$$\left[\Phi\right] = \frac{18}{\pi} \; 10^3 \left[\Phi\right] \frac{M}{C} \qquad (2)$$

l'ellipsicité molaire

$$\left[\theta\right] = \frac{18}{\pi} \; 10^3 \; \theta \, \frac{M}{C} \qquad (3)$$

à laquelle on préfère, car c'est elle que l'on mesure actuellement directement, la différence des absorptions molaires pour la lumière circulairement polarisée gauche ou droite :

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_G - \varepsilon_D) = \frac{4\pi}{18} \cdot \frac{1}{2303} \left[\theta\right] \qquad (4)$$
$$= \frac{1}{3300} \left[\theta\right]$$

$\left[\Phi\right]$ et $\left[\theta\right]$ représentant les parties réelles et imaginaires de la réponse linéaire du système sont liés par une relation de Kramers-Kronig :

$$\left[\Phi\right](\nu) = \frac{2\nu^2}{\pi} \int_o^\infty \frac{\theta(\nu')}{\nu'(\nu'^2 - \nu^2)} d\nu' \qquad (5)$$

Loin des bandes d'absorption $\phi(\nu)$ se réduit à une somme de termes pris sur les bandes d'absorption de la forme:

$$\left[\Phi\right](\nu) = \frac{2\nu^2}{\pi} \sum_i \frac{\int_{\text{bandei}} \frac{\theta(\nu')}{\nu'} d\nu'}{\nu_i^2 - \nu^2} \qquad (6)$$

$$= \frac{2\nu^2}{\pi} \sum_i \frac{R_i}{\nu_i^2 - \nu^2} = \frac{\Sigma\ K\ R_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

C'est une somme de termes de Drude où apparait pour chaque transition

- sa Fréquence ν_i
- sa Force rotatoire R_i

que l'on calcule à partir de la bande de dichroïsme circulaire.

$$R_i = \frac{3hC}{32\pi^3 N}\ 2303 \int \frac{\varepsilon_G - \varepsilon_D}{\nu} d\nu \qquad (7)$$

La force rotatoire d'une transition entre l'état fondamental et un état excité α s'exprime directement en fonction des moments de transition dipolaires électrique $\mu_{o\alpha}$ et magnétique $m_{o\alpha}$

$$R_{o\alpha} = \text{Im}\left[\langle o|\vec{\mu}|\alpha\rangle . \langle\alpha|\vec{m}|o\rangle\right] \qquad (8)$$

où Im indique la partie imaginaire du produit scalaire on exprime donc souvent R_i en unités Magneton de Bohr x Debye : $\mu_o\ \mu_D = 9271{,}2 \quad 10^{-42}$ CGS.

L'équation (5) indique que l'on peut calculer la contribution d'une transition observable au pouvoir optique rotatoire jusque dans la bande d'absorption elle-même. Si la

bande de dichroïsme circulaire possède une forme gaussienne caractérisée par une longueur d'onde λ_c, une amplitude maximum $\Delta\varepsilon$ et une largeur $\Delta\lambda$ mesurée à 1/e de la hauteur maximum.

$$R_i = 0{,}4391 \frac{\Delta\varepsilon \cdot \Delta\lambda}{\lambda_i}$$

(en unité Debye Magneton de Bohr)

et l'expression (5) se met sous une forme analytique susceptible d'une intégration rapide sur ordinateur. Nous avons utilisé un programme primitivement mis au point par Moskowitz[9].

On ne peut en général étudier directement le dichroïsme circulaire que d'un très petit nombre de transitions observables dans l'UV. On peut calculer alors par la relation (5) leur contribution à la rotation molaire dans l'intervalle UV-visible. On obtient par soustraction à la dispersion rotatoire observée, la contribution des transitions de l'UV lointain. On peut alors chercher à ajuster cette différence suivant une somme de termes de Drude d'après l'expression (6) puisque l'on se trouve loin des bandes d'absorption responsables de cette contribution. Des procédés graphiques ont été mis au point pour rechercher le meilleur accord avec l'expérience pour une relation de Drude à 1 ou 2 termes.

Drude à 1 terme : on a

$$\left[\Phi\right] = K \frac{R_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$$

En portant $\left[\Phi\right] \lambda^2$ en fonction de $\left[\Phi\right]$ on obtient, si un terme est suffisant, une droite dont la pente est λ_1^2 et dont l'ordonnée à l'origine vaut $K R_1 \lambda_1^2$.

Drude à 2 termes

$$\left[\Phi\right] = K \frac{R_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + K \frac{R_2 \lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

On porte pour plusieurs valeurs d'essai de λ_1 et λ_2 $\left[\Phi\right] \frac{\lambda^2 - \lambda_1^2}{\lambda_1^2}$ en fonction de $\frac{\lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$ (10). Pour des valeurs correctes on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine vaut :

$$K R_1 + K R_2 \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2}$$

et la pente

$$K R_2 \frac{\lambda_2^2 - \lambda_1^2}{\lambda_1^2}$$

On voit qu'il est en général utile

- de connaitre la position approximative des transitions susceptibles d'activité optique (λ_i)
- de recalculer à postériori l'ensemble de la courbe de dispersion à partir des valeurs de R_i et λ_i obtenues.

Dans le cas du pHB le groupe chromophore est le carbonyle du groupe ester dont les deux premières transitions correspondent aux excitations $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$. Le spectre du pHB donné sur la Fig. 1 montre qu'il est difficile de tirer du spectre d'absorption la position de la transition $n\pi^*$ qui n'apparait que comme un épaulement, et celle de la transition $\pi\pi^*$. Ce spectre très aplati aux environs de 190 mμ pouvant être déformé par la grande ouverture des fentes. Le maximum de la bande $n\pi^*$ apparait par contre clairement à 212 mμ dans le spectre de dichroïsme circulaire du polymère et la bande $n\pi^*$

est nettement détachée de la bande $\pi\pi^*$ dans le cas du monomère. Les résultats de la littérature sur le carbonyle ester permettent d'attendre le maximum de la transition $\pi\pi^*$ dans la région 160-190 mμ.

2. Le pouvoir optique rotatoire des hélices

L'expression (8) de la force rotatoire indique immédiatement que si le chromophore possède un centre ou un plan de symétrie, la force rotatoire est identiquement nulle $\mu_{o\alpha}$ et $m_{o\alpha}$ ne pouvant être simultanément non nuls. On doit donc attribuer l'apparition de l'activité optique à la présence d'un centre asymétrique dont le champ crée une perturbation asymétrique qui mélange les états propres du chromophore isolé, de sorte que les éléments de matrice des opérateurs $\vec{\mu}$ et $\vec{m}$ pris entre les états perturbés deviennent simultanément non nuls. La théorie de Condon, Altar et Eyring[11] explicite le cas d'une perturbation statique, tandis que la théorie de Kirkwood[12] explicite l'interaction dynamique résultant du couplage entre tous les moments de transition. En termes classiques on peut la ramener au calcul d'un champ interne résultant de l'arrangement asymétrique de groupes chimiques, doués d'un tenseur de polarisabilité anisotrope, autour du chromophore considéré.

Lorsqu'on passe d'un motif structural optiquement actif à son polymère hélicoidal on peut aborder les anomalies d'activité optique observées de deux manières :

1) Attribuer l'essentiel de cette modification à la modification de la géométrie du motif structural figée par la conformation hélicoïdale. Cette approche est valable pour les substances ne présentant aucune transition observable comme les polyoléfines présentant un motif latéral asymétrique étudiés par Pino[13]. L'utilisation de règles semi empiriques, comme les règles de Brewster[14] permet d'évaluer le type de restriction conformationnelle imposée par l'hélice.

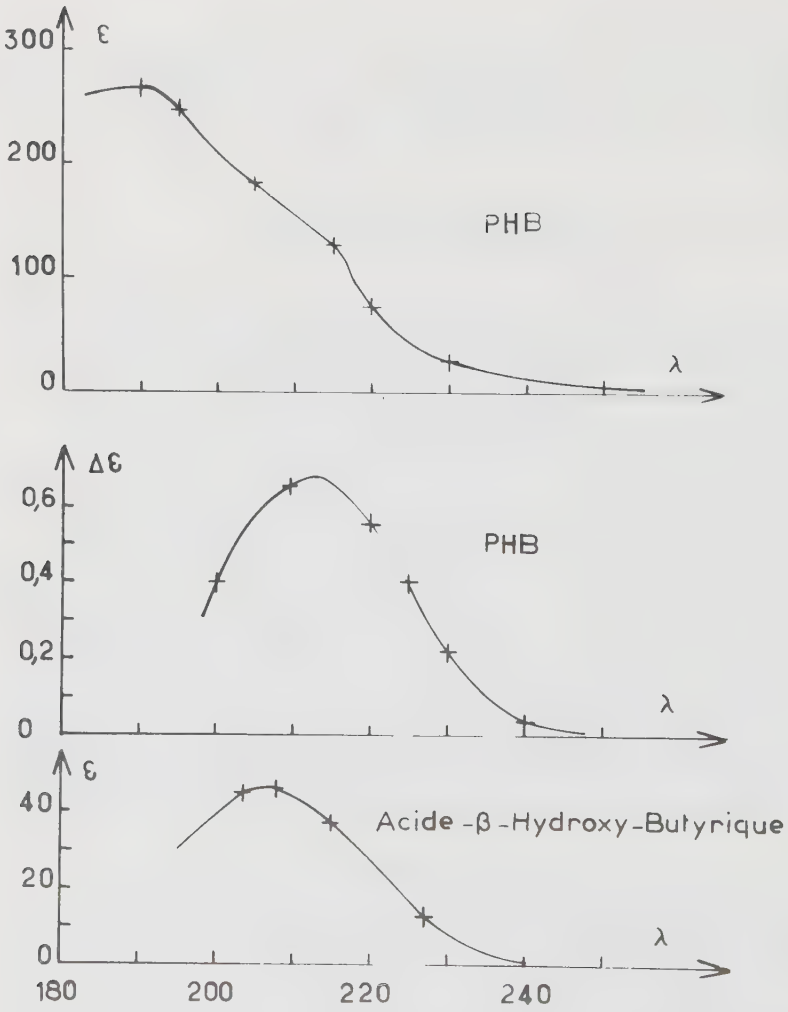


Figure 1 Spectre d'absorption (ε) et de dichroïsme circulaire (Δε) du pHB et de l'acide-β-hydroxybutyrique.

2) Attribuer l'essentiel de cette modification à l'interaction entre les groupes chromophores voisins dans la géométrie nécessairement asymétrique imposée par la chiralité de l'hélice. C'est cette seconde approche qui s'est révélée la plus fructueuse, dès lors que les chromophores considérés possèdent des transitions permises au voisinage des longueurs d'onde d'observation. La théorie traite alors en fait un modèle de cristal moléculaire hélicoïdal, où chaque motif structural est considéré comme l'élément de base dont seraient connues les fonctions d'onde moléculaire.

En fait, une théorie de perturbation complète des états propres du chromophore par l'ensemble des groupes chimiques qui l'entoure, fait apparaître dans le cas d'un polymère trois types de termes d'interaction dont la signification physique peut être parfaitement précisée[15].

1) les termes couplant les excitations entre transitions dipoles électriques permises non dégénérées des différents groupes : ce sont les termes invoqués dans la théorie de Kirkwood.

2) les termes couplant les excitations entre transitions dipoles électriques permises dégénérées des différents groupes, c'est à dire les excitations moléculaires identiques dans les différents groupes. Cette interaction "résonante" est d'autant plus forte que la force d'oscillateur de la transition considérée est plus grande. Son premier effet est de lever la dégénérescence pour donner naissance à une bande excitonique pour chaque niveau excité du chromophore. Les règles de sélection conduisent en fait à un dédoublement de la transition permise, la position de l'une des bandes d'absorption restant voisine de celle du chromophore non perturbé tandis que l'autre est déplacée d'une énergie sensiblement égale au double de l'énergie d'interaction résonante[16]. A chacune de ces transitions excitoniques est associée une bande de dichroïsme

circulaire. Si cette seule interaction est efficace la règle de sommation $\Sigma R_i = 0$ impose aux deux forces rotatoires associées d'être égales et de signe contraire. Un terme de ce type avait été invoqué par Kuhn[17] dans son modèle d'activité optique à 2 oscillateurs couplés. Son importance dans l'anomalie du pouvoir optique rotatoire des polypeptides a été reconnue par Moffitt[18] et Kirkwood[19].

3) les termes couplant les excitations locales au champ des dipoles statiques. Cette perturbation mélange les états propres du chromophore d'un motif structural donné. Ils correspondent aux termes de la théorie de Condon. Les études effectuées sur les transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ du chromophore amide des polypeptides permettent de penser qu'il est possible de rendre compte des relations entre les forces rotatoires et la conformation en se contentant des termes de couplage relatifs à ces seules transitions, sans intervention des excitations de plus haute énergie[15]. Il est alors possible d'entreprendre le calcul des forces rotatoires associées aux transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ pour une géométrie donnée à partir :

- de fonctions d'onde moléculaires du chromophore
- des positions et forces d'oscillateur des transitions correspondantes
- des dipoles permanents associées aux liaisons

Compte tenu de la ressemblance entre le chromophore carbonyle de la liaison amide (pour laquelle on dispose de fonctions d'onde très complètes) et de la liaison ester, il est très intéressant d'effectuer sur le pHB une analyse de l'activité optique pour obtenir quantitativement les forces rotatoires associées aux transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ et les comparer à celles que l'on peut mesurer sur l'acide D-β-hydroxybutyrique et ses composés modèles afin de vérifier si au-delà de la différence d'aspect entre les courbes de dispersion rotatoire, il existe en fonction du solvant un terme d'activité optique lié à la conformation hélicoïdale.

3. Matériel et méthode

Nous avons utilisé un pHB extrait de la bactérie Rhizobium, don du Professeur Marchessault.

Nous avons préparé une série de composés modèles optiquement actifs destinés à évaluer les forces rotatoires associées aux transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ d'un groupe carbonyle dans diverses positions par rapport au carbone asymétrique. Tous ces composés modèles sont les antipodes optiques du pHB pour des raisons de facilité dans la séparation du mélange racémique de départ. Les méthodes de synthèse de ces produits sont données à la fin de ce chapitre.

Pour chaque composé en solution dans le TFE qui possède l'avantage d'être encore transparent vers 200 mμ nous avons mesuré :

- la bande de dichroïsme circulaire associée à la transition $n\pi^*$ sur un Dichrographe Jouan II.

- la courbe de dispersion optique rotatoire sur un spectropolarimètre enregistreur Spectropol I FICA permettant l'étude entre 195 et 600 mμ. Pour les rotations faibles l'imprécision liée aux instabilités de la ligne de base nous a poussé à effectuer quelques mesures à longueur d'onde fixe (589, 578, 546, 436 et 365 mμ) sur un Spectropolarimètre manuel PERKIN ELMER 141.

Tous les produits préparés ont été contrôlés par RMN à l'aide d'un spectromètre VARIAN HA 100.

4. Etude du pHB

a) Comparaison du DC et de la DOR dans le TFE

Les courbes de DC et de DOR sont données sur les Figs. 2, 3 et 4. La bande de DC semble pouvoir être représentée par une gaussienne, la dissymétrie de la partie située aux faibles longueurs d'onde pouvant être attribuée à la queue de la bande de DC associée à la transition $\pi\pi^*$. En admettant une symétrie par rapport au maximum (λ = 219 mμ $\Delta\varepsilon = +673\ 10^{-3}$) on calcule une largeur λ = 16,5 mμ d'où l'on déduit une force rotatoire $R_{n\pi^*} = +\ 229\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$/monomère.

En introduisant ces valeurs dans le programme de calcul de la transformée de Kramers Kronig on obtient la contribution de la transition $n\pi^*$ à la rotation molaire donnée avec la rotation observée sur la Fig. 3. La différence $\left[\Phi\right]_{obs} - \left[\Phi\right]_{n\pi^*}$ a été traitée comme une somme de termes de Drude. On n'obtient aucun accord satisfaisant avec un terme mais une bonne représentation linéaire avec une expression à 2 termes pour λ_1 = 185 mμ et λ_2 = 160 mμ -Fig. 5- λ_2 est a rapprocher de la valeur observée sur les petites molécules. L'obligation d'introduire un 2e terme centré à 185 mμ est intéressante dans l'optique d'un dédoublement excitonique et sera discutée ultérieurement.

Les forces rotatoires associées aux deux termes sont bien de signe contraire et ont pour valeur

$$R_1 = 387\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$$

$$R_2 = -984\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$$

Nous avons vérifié qu'en additionnant les 3 termes de Drude ainsi définis on retrouve les rotations au-delà de 250 mμ avec une très bonne précision.

Nous avons également tenté de reconstituer la courbe de DOR dans le domaine de dispersion anormale lié à la transition $n\pi^*$. On est alors obligé d'associer aux transitions de longueur d'onde λ_1 et λ_2 des largeurs arbitraires : l'accord est cependant satisfaisant - Fig. 3 - pour une largeur commune à 160 et à 185 mμ égale à 30 mμ

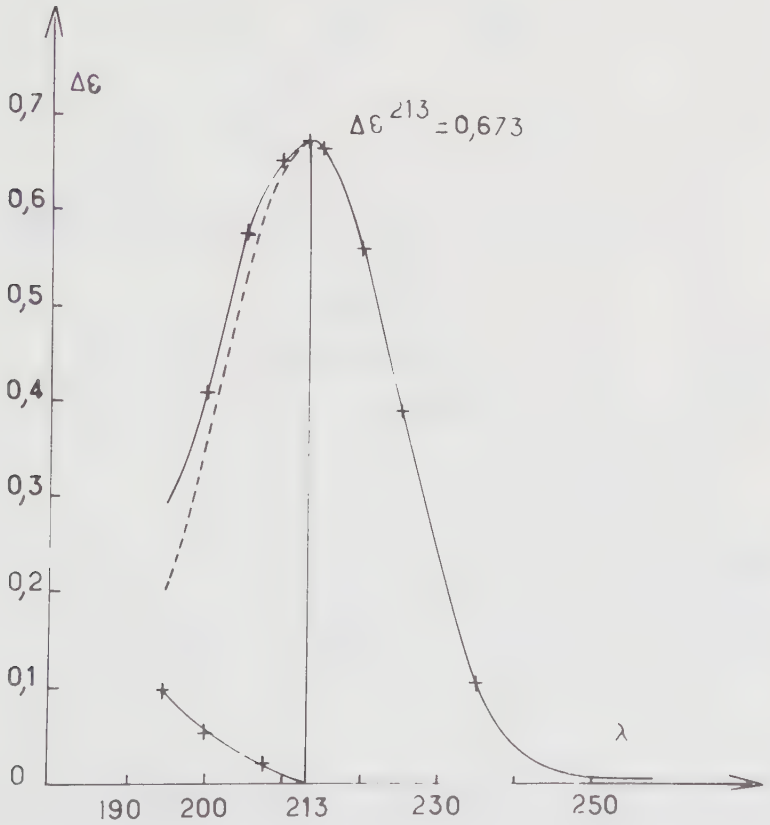


Figure 2 Décomposition de la bande de dichroïsme circulaire du pHB dans la région de la transition n - π^*.

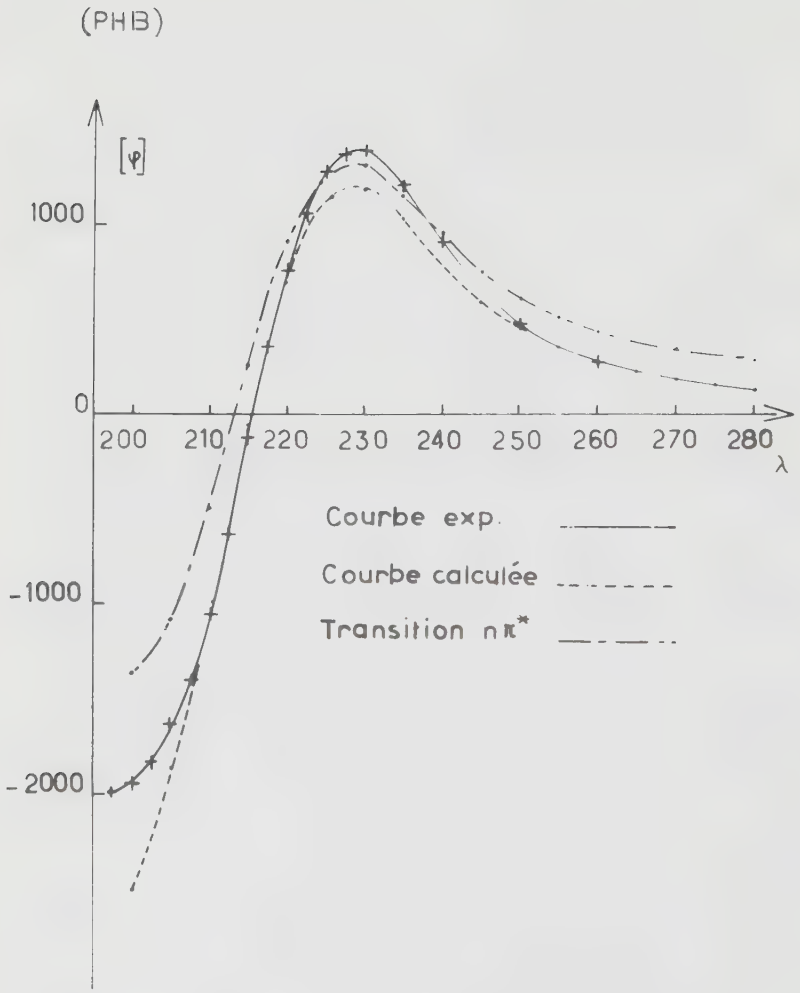


Figure 3 Analyse des contributions n - π^* et π - π^* à la dispersion rotatoire du pHB.

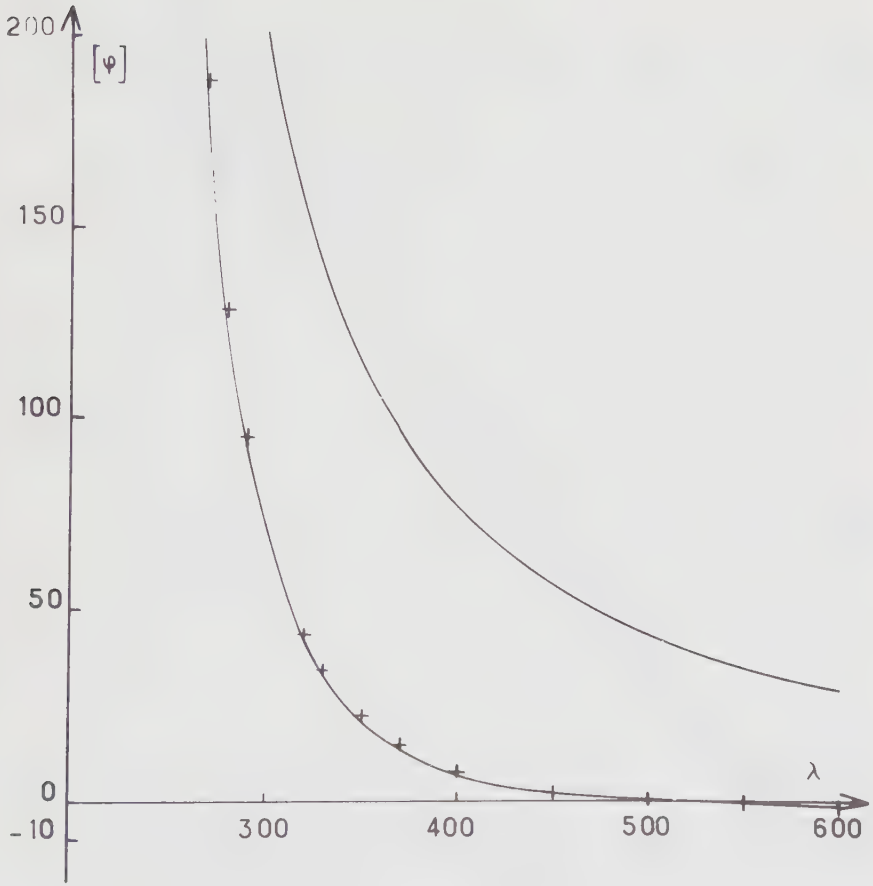


Figure 4 Contribution de la force rotatoire n - π^* (courbe supérieure) et dispersion rotatoire totale du pHB. (Les + correspondent aux points recalculés en utilisant les forces rotatoires $\pi - \pi^*$ à 160 mμ et 185 mμ données dans le texte).

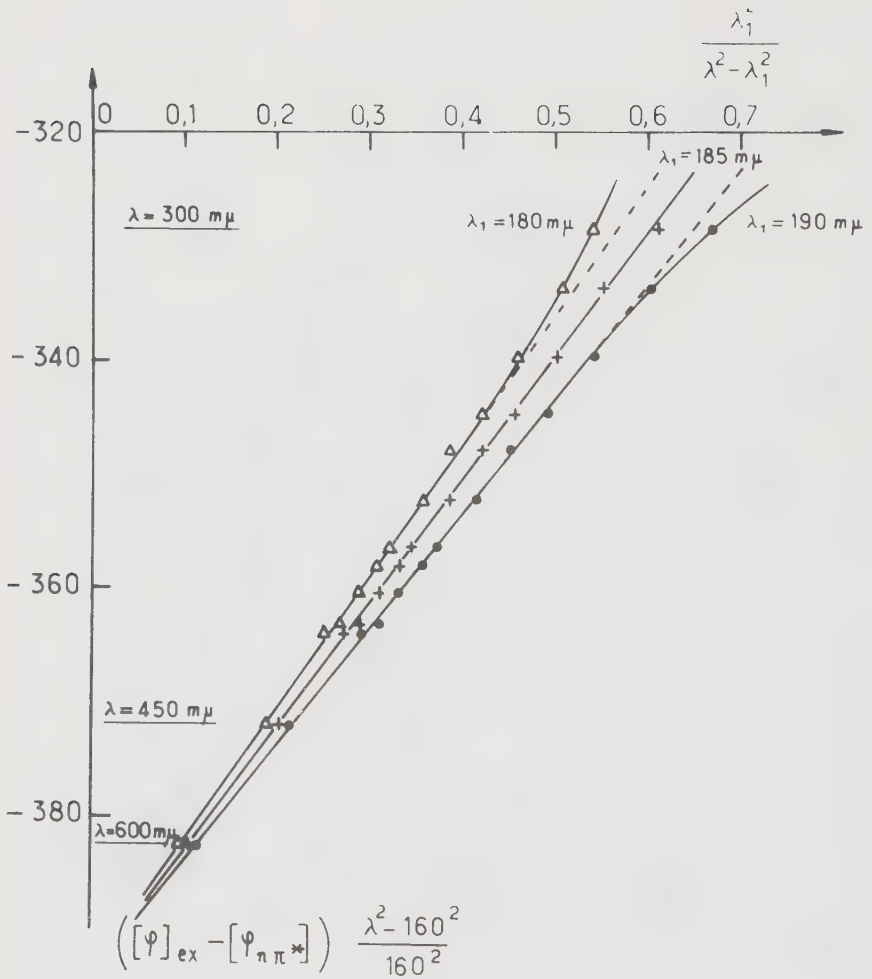


Figure 5 Analyse de la différence entre la rotation totale et la contribution n - π^* du pHB dans le TFE dans la région 300 mμ - 600 mμ en 2 termes de Drude.

b) Analyse de la DOR dans le DMF

Okamura a mesuré la DOR du pHB dans le DMF, représentative du comportement dans les solvants de type "chaine"[5b]. En raison de l'absorption par le solvant la rotation n'est connue qu'au-delà de 270 mμ. Nous avons analysé cette dispersion par la méthode de Yamaoka en fixant la longueur d'onde de la transition $n\pi^*$ à 213 mμ-Fig.6. La représentation est linéaire pour $170 < \lambda < 180$. Les valeurs des forces rotatoires sont alors

$$278\ 10^{-4} > R_{n\pi} > 223\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$$

$$-572\ 10^{-4} \leqslant +R_{\pi-\pi^*} \leqslant -561\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$$

Pour vérifier dans quelle mesure ces résultats sont significatifs nous avons repris de la même manière l'analyse de la DOR du pHB dans TFE dans le même intervalle de longueur d'onde - Fig. 7 - On obtient les valeurs suivantes :

$\lambda = 213$ mμ $\qquad R_{n-\pi^*} = 479\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$

$\lambda_1 = 180$ mμ $\qquad R_{\pi-\pi^*} = -712\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$

Or l'analyse du DC nous a montré que $R_{n\pi^*}$ a la valeur $229\ 10^{-4}\ \mu_o\ \mu_D$. On voit donc que la limitation des données de DOR, hors du domaine de dispersion anormal, conduit à surestimer la force rotatoire de la transition $n\pi^*$. Elle contient en effet une contribution de la force rotatoire $\pi\pi^*$ voisine à 185 mμ qui est de même signe que la force rotatoire $n\pi^*$. Si l'on admet qu'un dédoublement du même type existe dans le DMF, ce qui est vraisemblable puisque la longueur d'ondesde la transition $\pi\pi^*$ obtenue dans le développement en 2 termes de Drude est > 160 mμ valeur obtenue dans les composés modèles contenant un seul carbonyle, la force

rotatoire $n\pi^*$ réelle doit être inférieure à 229 10^{-4} pour le pHB dans la DMF et donc significativement plus petite que dans le TFE.

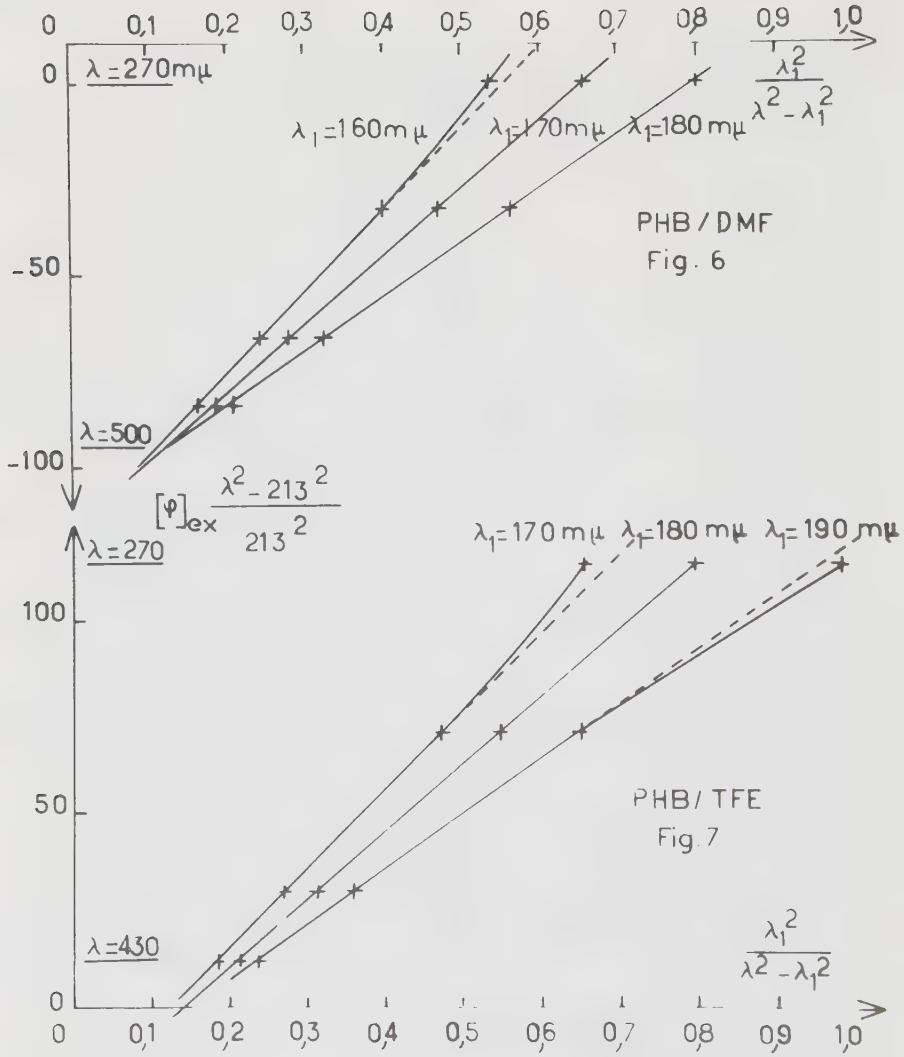
5. Etude des composés modèles

Le choix des composés étudiés a eu pour but la détermination des forces rotatoires associées aux transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ dans des composés micromoléculaires où le groupe carbonyle occupe par rapport au centre asymétrique des positions analogues à celles rencontrées dans le pHB. La conformation moléculaire pouvant largement différer d'un composé à l'autre en fonction en particulier de la possibilité de formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire, favorisant une conformation en cycle à 6, nous avons étudié à la fois l'acide β hydroxybutyrique, son ester méthylique, et les dérivés acétoxy correspondants. Nous avons également étudié l'ester méthylique du dimère et les dérivés acétoxy du dimère acide et ester. Plusieurs autres composés racémiques ont été préparés mais n'ont pu être ni dédoublés ni préparés par synthèse non racémisante à partir de dérivés optiquement actifs. On a analysé le spectre RMN des protons du groupe méthylénique en ABX et calculé les constantes de couplage J_{AX} et J_{BX} pour déceler d'éventuelles corrélations entre différences de conformation dans des composés voisins. Les caractéristiques RMN des composés sont données dans le Tableau I.

Composés		J_{AX}	J_{BX}	$J_{AX}+J_{BX}$	δ_{CH_2}	δ_{CH}	δ_{CH_3}	Rem
$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-COOH$		7,1	6,5	13,6	2,48	4,21	∿1,23	a
$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-COOCH_3$		10,8	1,9	12,7	2,465	4,205	1,226	a
$CH_3-\underset{OCH_3}{CH}-CH_2-COOH$		7	6,15	13,15	2,49	3,80	1,22	b
$CH_3-\underset{OCH_3}{CH}-CH_2-COOCH_3$		7	5,9	12,9	2,484	3,76	1,21	b
$CH_3-\underset{OCH_2C_6H_5}{CH}-CH_2-COOH$		7,6	7,1	14,7	2,49	3,98	1,25	b
$CH_3-\underset{OCH_2C_6H_5}{CH}-CH_2-COOCH_2C_6H_5$		7,2	5,7	12,9	2,48	∿4,05	1,25	b
$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-COOCH_2C_6H_5$		9,3	3,5	12,8	∿2,5	∿4,21	∿1,22	b
$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-COOCH_2CH_3$		9,4	3	12,4	2,46	4,18	∿1,26	b
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-COOH$		6	4,6	10,6	2,61	5,23	∿1,26	a
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-COOCH_3$		6	4,9	10,9	∿2,57	5,25	∿1,26	a
$CH_3-\overset{1}{\underset{OH}{CH}}-CH_2-\overset{2}{\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\overset{}{\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}}-OH$	1	6,8	6,8	13,6	2,454	4,23	∿1,26	c
	2	8	4,7	12,7	2,60	5,316		
$CH_3-\overset{1}{\underset{OH}{CH}}-CH_2-\overset{2}{\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-COOCH_3$	1	6,35	6,35	12,7	2,42	4,19	∿1,27	a
	2	7,65	5,55	13,2	2,58	5,322		
$CH_3-\overset{1}{\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\overset{2}{\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-COOH$	1	-	-	-	2,44	5,20	∿1,26	a,e
	2	-	-	-	2,64			
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$		-	-	-	2,54	5,26	1,28	a,d,e

a produit optiquement actif
b produit racémique
c produit partiellement optiquement actif
d les $2CH_2$ sont indistingables
e spectre insuffisamment résolu en raison de la superposition des 2 motifs CH_2

J en Hz δ en ppm par rapport au TMS



Figures 6 et 7 Analyse de la rotation totale du pHB dans le DMF et dans le TFE dans la région 270 mμ - 500 mμ en 2 termes de Drude.

Pour chaque corps optiquement actif nous avons mesuré le dichroïsme circulaire de la bande $n\pi^*$ et vérifié qu'il pouvait être représenté par une gaussienne. Les positions λ_o, les largeurs $\Delta\lambda$, les amplitudes $\Delta\varepsilon$ et les forces rotatoires R_o sont données dans les 5 premières colonnes du Tableau II. On a alors recalculé la transformée de Kramers Kronig et analysé la différence $[\phi]_{obs} - [\phi]_{n\pi^*}$ en somme de termes de Drude.

Pour les composés comportant un seul carbonyle l'accord est toujours bon avec 1 terme centré à 160 mμ.

Dès qu'existent 2 carbonyles (acétates ou dimère) l'accord est généralement amélioré en utilisant une somme de 2 termes de Drude. L'incertitude sur les positions et les forces rotatoires associées aux transitions $n\pi^*$ reste cependant assez grande. Les résultats sont reportés dans les colonnes 6 à 9 du Tableau II.

On rappelle que pour des raisons de facilité de séparation on a synthétisé les antipodes optiques du pHB qui sont tous dérivés de l'acide (L+)-β-hydroxybutyrique. Pour faire la comparaison avec le pHB, les forces rotatoires devront donc être changées de signe.

TABLEAU II

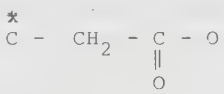
Composé	Dichroïsme circulaire				Autres transitions			
	λ (mμ)	Δλ (mμ)	$-\Delta\varepsilon$	$-R_o 10^{-4}$	λ	$-R_1 10^{-4}$	λ	$-R_2 10^{-4}$
$CH_3-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OH$ OH	212,5	14	430 10^{-4}	12	160	-406	-	-
$CH_3-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OCH_3$ OH	210	14,5	530 10^{-4}	16	160	-695	-	-
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-O-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OH$ CH_3	210	14,75	0,261	81	150	-34	-	- *
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-O-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OCH_3$ CH_3	211	15	0,213	66	160 à 187	-152 à -83		
$CH_3-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-O-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OCH_3$ OH CH_3	211	15,5	0,303	97	160	-749		
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-O-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-O-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OH$ CH_3 CH_3	209	16,6	0,640	223	160 160 160	-1512 -916 -680	175 185 190	1114 549 363
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-O-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-O-\overset{*}{C}H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OCH_3$ CH_3 CH_3	210	17,5	0,491	180	160 160	-2313 -1874	185 190	1300 * 930

* courbe difficile à interpréter

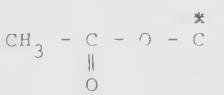
6. Discussion des résultats

La comparaison des forces rotatoires associées aux transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ des petites molécules et du polymère permet de mettre clairement en évidence l'exaltation de la force rotatoire $n\pi^*$ du carbonyle dans le polymère.

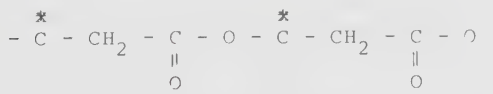
En effet, compte tenu du nombre de carbonyle dans chacun des composés, et de la faible différence observée sur des composés ayant le même nombre de carbonyle mais des conformations nettement différentes (voir les constantes de couplage de l'acide hydroxybutyrique et de ses esters qui forment probablement un cycle à 6) il semble y avoir une systématique des forces rotatoires $n\pi^*$ du carbonyle en fonction de la position par rapport au carbone asymétrique. On tire des valeurs de l'acide et de l'ester méthylique une contribution égale à $15 \mp 5\ 10^{-4}$ pour



Par différence avec les acétates on tire une contribution égale à $70 \mp 15\ 10^{-4}$ pour

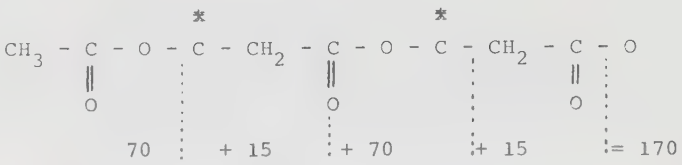


En utilisant ces valeurs on retrouve bien pour le dimère :



15 + 70 + 15 = 100

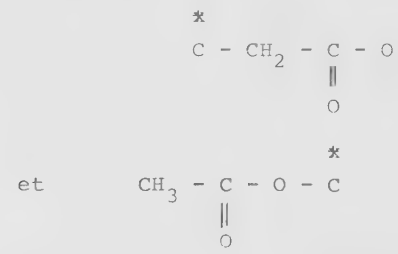
contre 97 pour le dimère alcool ester, et pour les dérivés acetoxy du dimère



contre 180 10^{-4} et 220 10^{-4} pour les composés acide et ester.

En l'absence d'interaction avec plusieurs voisins il semble donc bien que la force rotatoire de la transition $n\pi^*$ du carbonyle ne puisse dépasser 85 $\mp$ 20 10^{-4} alors que la valeur observée dans le pHB est de 229 10^{-4}.

Pour la transition $\pi\pi^*$ il est beaucoup plus difficile d'élaborer une systématique de ce type compte tenu de l'imprécision et de l'obligation d'utiliser des termes de Drude à 3 termes. On peut simplement remarquer que les forces rotatoires $\pi\pi^*$ correspondant aux conformations



sont de signe contraire et se compensent en grande partie.

Les résultats obtenus ne permettraient pas à eux seuls de conclure quant au maintien d'une structure hélicoïdale du pHB dans le TFE. Néanmoins la comparaison des forces rotatoires $n\pi^*$ du polymère et des composés modèles semble bien indiquer une exaltation dans le TFE et une diminution

lorsqu'on passe du TFE au DMF. L'observation d'un dédoublement de la bande $\pi\pi^*$ en deux composantes de force rotatoire opposée peut être considéré comme un indice de dédoublement excitonique. On se rappellera que compte tenu de la largeur de ces transitions, le glissement de 160 à 185 mμ ne représente pas le véritable écart entre les transitions, mais un écart apparent, résultant de la soustraction de deux bandes dichroïques de grande largeur et de signe opposé dont les maxima seraient beaucoup moins décalés. On peut espérer que des mesures de dichroïsme UV sur des films minces étirés permettent de confirmer la polarisation de la transition $\pi\pi^*$ dans la région de 190 mμ , que la théorie prévoirait alors parallèle à l'axe des hélices.

ANNEXE : METHODES DE SYNTHESE DES PRODUITS UTILISES

A. PRODUITS OPTIQUEMENT ACTIFS

1. Séparation de l'acide-β-hydroxybutyrique en ses énantiomères

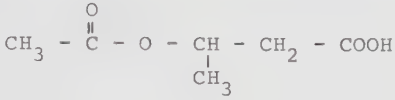
Nous avons appliqué la méthode de Clarke (H.T. Clarke, J.Org.Chem., 24, 1610 (1959)).

Cette méthode est basée sur la différence de solubilité dans l'acétone des formes (L+) et (D-) du sel de quinine de l'acide-β-hydroxybutyrique. Elle permet d'obtenir la forme (L+) avec une pureté optique maximale $[\alpha]_D^{20°} = +24,7°$ alors que souvent la forme (D-) n'est pas obtenue optiquement active pure. La synthèse des monomères et oligomères du pHB reposant sur la pureté optique de ce produit, nous n'avons utilisé par la suite que des dérivés provenant de l'acide (L+)-β-hydroxybutyrique ainsi obtenu.

2. Ester méthylique de l'acide (L+)-β-hydroxybutyrique

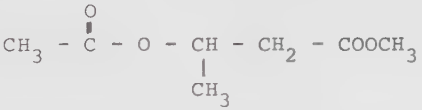
Nous avons d'abord préparé une solution de diazométhane dans l'éther en utilisant la méthode classique de préparation à partir de la N-Nitroso-p-toluolsulfométhylamide. A un gramme d'acide (L+)-β-hydroxybutyrique dissous dans un peu d'éther, on ajoute goutte à goutte la solution éthérée de diazométhane. La solution jaune de diazométhane se décolore au début de l'addition puis persiste. Lorsque le diazométhane ne réagit plus on évapore l'éther. Le produit obtenu est purifié par chromatographie préparative en phase gazeuse. La colonne de 2 m étant composée de SE 30 et sa température égale à 150°. On a mesuré $[\alpha]_D^{20°} = +36°$.

3. Préparation de l'acide (L+)-3-acétoxybutyrique



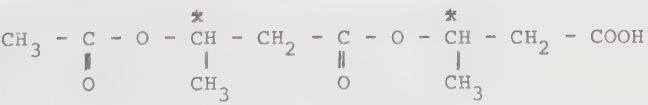
On dissout 1,47 g d'acide (L+)-β-hydroxybutyrique dans 20 ml de benzène. On ajoute au goutte à goutte 1,05 ml de CH_3COCl (très léger excès). On agite à température ordinaire pendant 2 h. On distille le benzène et le chlorure d'acétyle en excès. Le produit brut a été distillé à 90°C sous 0,05 mm de Hg. Le produit pur en RMN a un $[\alpha]_D^{25°} = +6,94°$.

4. Préparation de l'ester méthylique de l'acide (L+)-β-acétoxybutyrique



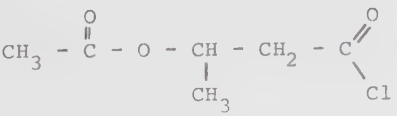
On a procédé de la même façon qu'au paragraphe 2 en utilisant le diazométhane en solution éthérée. Le produit pur en RMN à un $[\alpha]_D^{25°} = + 1,35°$.

5. Préparation du dimère acétoxy-acide de formule



La préparation de ce produit se fait en 4 étapes.

a) Préparation du chlorure d'acide de l'acide (L+)-3-acétoxybutyrique



(I)

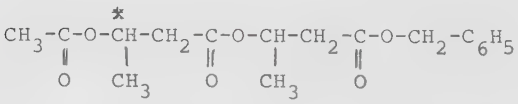
On dissout un peu d'acide dans 10 ml de benzène. On lui ajoute du chlorure d'oxalyle en excès d'environ 10 % par rapport à la quantité stoechiométrique. Le chlorure d'acide est obtenu pratiquement pur(RMN) par distillation du benzène et du chlorure d'oxalyle. On ne le purifie pas davantage dans cette étape.

b) Préparation de l'ester benzylique de l'acide (L+) -β-hydroxybutyrique (II)

Nous avons appliqué la méthode décrite par Olsen légèrement modifiée (Olsen, Merrick et Goldstein, Biochemistry 4, 453 (1965)). 2,6 g d'acide (L+)-β-hydroxybutyrique sont mis sous reflux pendant 12h avec 27 g d'alcool benzylique distillé, dissous dans environ 125 ml de benzène anhydre contenant 25 mg d'acide p toluène sulfonique. Après distillation du benzène le produit brut est chromatographié sur une colonne de silice. On fait la chromatographie avec un éluant composé d'éther de pétrole et d'éther. L'alcool benzylique en excès passe pour un rapport éther de pétrole ether en volume égal à 70 : 30. L'ester benzylique de l'acide (L+)-hydroxybutyrique passe pour un rapport égal à 60 : 40.

c) Synthèse du dimère acétate-ester benzylique

(I) ↓ pyridine,benzène (II)



(III)

On dissout 2 grammes d'ester benzylique (II) dans un peu de benzène anhydre et on ajoute 1,08 ml de pyridine. On agite cette solution et on lui ajoute goutte à goutte une solution de 1,7 gramme de (I) dissous dans un peu de benzène. On agite à température ordinaire pendant 2h environ. On filtre le sel de pyridinium qui s'est formé, on distille le benzène et on chromatographie le résidu sur une colonne de silice. Le dimère acétate ester passe pour un éluant composé de 10 % d'éther dans l'éther de pétrole (en volume).

d) Synthèse du dimère acétate-acide

L'ester (III) est dissout dans 10 à 15 ml d'éthanol. On lui ajoute un peu de Pd/C à 10 % et on fait l'hydrogénation de façon classique en opérant à température et à pression ordinaire. Après distillation de l'éthanol on purifie le produit légèrement coloré dans l'éther anhydre additionné d'un peu de charbon actif. Après filtration et évaporation de l'éther, le dimère acétate-acide obtenu est incolore et pur (contrôle RMN) $[\alpha]_D^{20°} = - 2,4°$.

6. Préparation du dimère acétoxy-ester-méthylique

On opère comme au paragraphe 2 en partant du dimère acétoxy-acide par action du diazométhane dissous dans l'éther $[\alpha]_D^{20} = - 0,5°$.

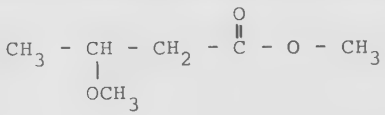
7. Préparation du dimère alcool-ester méthylique

On dissout 1g d'acide (L+)-β-hydroxybutyrique dans un peu d'éther (20 ml), on ajoute 5 gouttes de $BF_3.O(C_2H_5)_2$ et on agite pendant 24 h. (On peut aussi ajouter un peu d'oxyde d'argent). Ces catalyseurs amorcent la polymérisation du monomère mais ne sont pas suffisants pour obtenir le polymère. Après 24h d'agitation, il se forme environ 10 % de dimère. Par action d'une solution éthérée de diazométhane,

on estérifie le monomère et le dimère formé (éventuellement aussi un peu d'oligomères supérieurs) et on chromatographie ces alcools-esters sur une colonne de silice. On obtient d'abord le monomère puis le dimère alcool ester à partir d'un mélange de 20 % d'éther dans l'éther de pétrole utilisé comme éluant. Le produit obtenu est pur en RMN et a un $[\alpha]_D^{20°} = + 19°$.

B. PRODUITS RACEMIQUES

1. Préparation de l'acide β-Methoxybutyrique



a) Synthèse de l'ester méthylique de l'acide crotonique

L'acide crotonique est estérifié suivant la méthode classique (Vogel p. 927) par reflux pendant 24h avec du méthanol additionné d'un peu d'acide sulfurique concentré. Le rendement est de 75 %. Ce produit distille à 121° sous pression ordinaire.

b) Synthèse de l'ester méthylique de l'acide-β-Methoxybutyrique

On a opéré suivant la méthode décrite par Doering et Young (JACS, 74, 2997, (1952)) obtenant l'ester méthylique de l'acide-β-méthoxybutyrique à partir de l'ester méthylique de l'acide crotonique.

c) Synthèse de l'acide β-methoxybutyrique

On a fait l'hydrolyse de l'ester obtenu précédemment par la potasse en solution aqueuse en agitant et en chauffant à 70°C. Le rendement est de 90 %.

2. Essais de séparation des énantiomères de l'acide β-methoxybutyrique

En vue de préparer des monomères et oligomères du pHB méthoxylés, nous avons essayé sans succès de séparer l'acide β-methoxybutyrique en ses énantiomères. Nous avons utilisé les méthodes suivantes :

a) au moyen de la l-éphédrine, Méthode de G. Nominé, G. Amiard, V. Torelli (Bull.Soc.Chim.France, 3664 (1968)).

b) en utilisant la quinine comme pour l'acide β-hydroxybutyrique

c) en utilisant la dehydroabietylamine, Méthodes de Sjöberg et Cheney (B. Sjöberg et S. Sjöberg, Arkiv Kemi, 1964, 22, 447) ; (W.J. Gottstein et L.C. Cheney, J.Org.Chem. 30, 2072 (1965)).

Ces méthodes se sont avérées infructueuses.

3. Préparation de l'acide β-Benzyloxybutyrique

a) Synthèse de l'ester benzylique de l'acide β-benzyloxybutyrique

On ajoute rapidement 20g d'ester éthylique de l'acide β-Hydroxybutyrique à une solution de 44 g de potasse finement broyée et agitée dans 150 ml de chlorure de benzyle.

On agite et on chauffe à 85° pendant 24h. On distille le chlorure de benzyle en excès et on chromatographie sur silice le résidu. On obtient 9g d'ester benzylique de l'acide β-benzyloxybutyrique et 12g d'ester benzylique de l'acide Hydroxybutyrique. Le reste est constitué par de l'ester benzylique de l'acide crotonique.

Il faut signaler que nous avons essayé la méthode d'Olsen Merrick et Goldstein, Biochemistry, 4, 453 (1965) plusieurs fois et qu'elle n'a jamais donné le produit espéré.

b) Synthèse de l'acide β-Benzyloxybutyrique

On fait l'hydrolyse classique par la potasse en milieu aqueux en chauffant à 100° pendant 3h. Rendement 90 %.

4. Essai de séparation de l'acide β-Benzyloxybutyrique en ses énantiomères

Nous avons essayé comme pour l'acide β-méthoxybutyrique les méthodes indiquées au paragraphe 2.

C'est en utilisant la quinine que la séparation se fait le mieux ; elle n'est pas parfaite. En effet l'hydrogénation de l'acide β-benzyloxybutyrique optiquement actif nous a donné de l'acide (L+)β-hydroxybutyrique avec $[\alpha]_D^{20°}$ de 15° au lieu de 24,7° pour le produit optiquement actif pur.

Nous avons néanmoins utilisé ce produit pour préparer le dimère alcool-acide suivant une méthode analogue à la préparation du dimère acétoxy-acide décrite dans ce chapitre. Par suite de sa pureté optique insuffisante, nous n'avons étudié ce dimère qu'en RMN et nous n'avons pas entrepris l'étude de sa DOR.

Nous avons également préparé de la même façon que pour les dimères le trimère alcool-acide racémique. Le spectre RMN de ce produit étant trop complexe au niveau des CH_2, nous ne l'avons pas reporté dans le Tableau I.

CHAPITRE III

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU pHB EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE CHELATES DE TERRES RARES

1. Spectre RMN du pHB dans le $CDCl_3$ et le T.F.E.

Le spectre RMN à 100 MHz des protons du pHB en solution dans $CDCl_3$ est reproduit sur la Fig. 8. On voit que les signaux relatifs aux groupes CH, CH_2, CH_3 sont tous bien résolus. Ceci n'est généralement pas le cas pour les polymères hélicoïdaux de masse relativement élevée l'interaction dipolaire n'étant pas totalement moyennée par le mouvement. On sait cependant que dans le cas des polypeptides, l'introduction d'une petite quantité d'un solvant comme l'acide trifluoroacétique suffit pour affiner considérablement l'hélice. Ce rétrécissement est lié à la créaction de défauts dont la diffusion le long de la structure hélicoïdale assure localement une mobilité suffisante pour moyenner l'interaction dipolaire résiduelle. Le modèle du pHB présenté dans la première partie contient des zones de repliement désordonnées. Il est facile d'imaginer que la dynamique conformationnelle de la molécule est suffisamment rapide pour que la diffusion de ces zones de repliement joue un rôle équivalent aux défauts induits par l'acide trifluoroacétique dans les polypeptides.

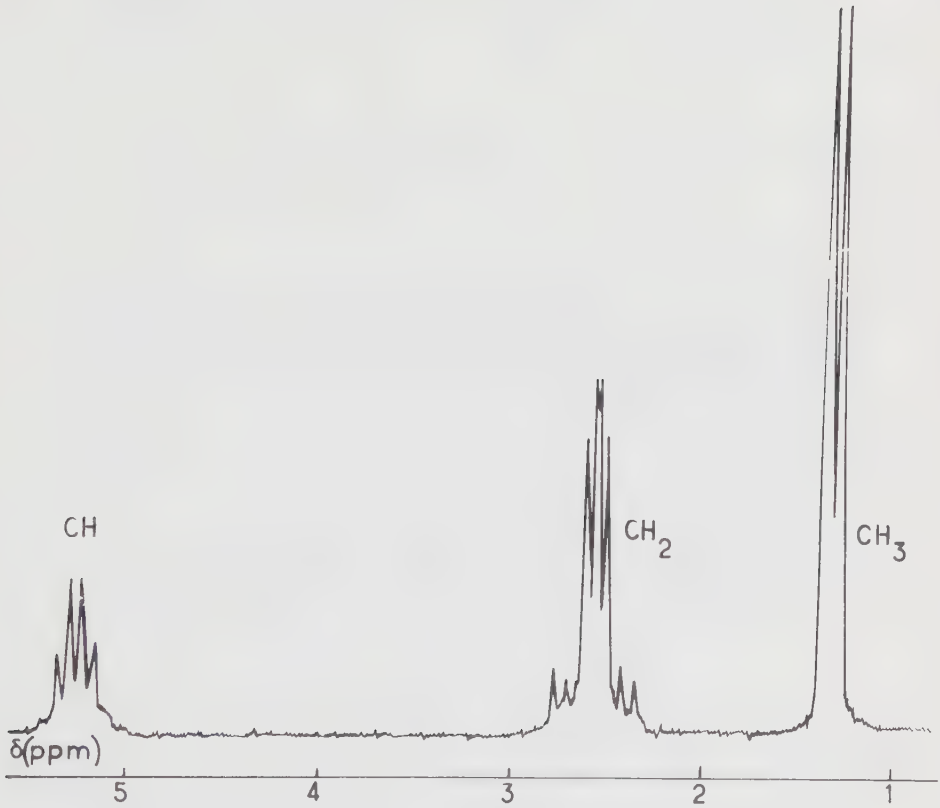
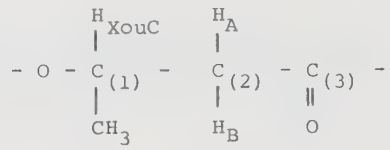


Figure 8 Spectre de R.M.N. des protons du pHB en solution dans $CDCl_3$.

La partie du spectre RMN correspondant au groupe CH_2 s'interprète facilement au premier ordre comme la partie AB d'un spectre ABX et plus précisément comme un spectre ABC :



On a reporté sur les figures 9a et 9b la partie CH_2 des spectres dans $CDCl_3$ et TFE. L'analyse en ABX, effectuée de manière préliminaire par Cornibert[7] avait fourni les constantes suivantes :

	$CDCl_3$	TFE
J_{AX}	7,4	8,1
J_{BX}	5,7	5,1
$J_{AX} + J_{BX}$	13,1	13,2
δ_A	2,65	2,70
δ_B	2,42	2,50
δ_X	5,26	-

Une analyse plus détaillée du spectre en utilisant le programme de Cavanaugh[20] pour les systèmes ABC nous a fourni :

	$CDCl_3$	TFE
J_{AB}	15,4	15,7
J_{AC}	7,1	7,8
J_{BC}	5,9	5,6
$J_{AC} + J_{BC}$	13,0	13,4

	$CDCl_3$	TFE
ν_A	2,608	2,650
ν_B	2,466	2,577
ν_C	5,254	5,258

Les intensités calculées sont en bon accord avec l'expérience, comme l'indiquent les hauteurs des transitions calculées reportées sur les figures 9a et 9b.

La connaissance des constantes de couplage vicinales J_{AC} et J_{BC} est susceptible de fournir un élément de la structure du pHB. En effet Karplus[21] a montré théoriquement qu'elles étaient fonction de l'angle dièdre défini par les liaisons H-$C_{(1)}$, $C_{(1)}$ - $C_{(2)}$ et $C_{(2)}$ - H. Cet angle est directement lié à l'angle de rotation interne ψ (voir page 5).

Il existe un grand nombre de relations dites "de Karplus" liant les constantes de couplage J_{vic} aux angles dièdres ϕ. Elles sont généralement représentées par des expressions de la forme :

- pour $0 < \phi < 90°$ $\quad J = a \cos^2 \phi - c$
- pour $90° < \phi < 180°$ $\quad J = b \cos^2 \phi - c$

Dans le cas de l'éthane, Karplus a montré[22] que les paramètres a, b et c sont respectivement a = 8,5, b = 9,5 et c = 0,3.

Un grand nombre de chercheurs (23 à 29) ont montré expérimentalement que a et b ne sont pas invariants lorsque les substituants attachés au fragment CH - CH changent. Cependant dans tous les cas c reste très faible et il est souvent pris comme nul.

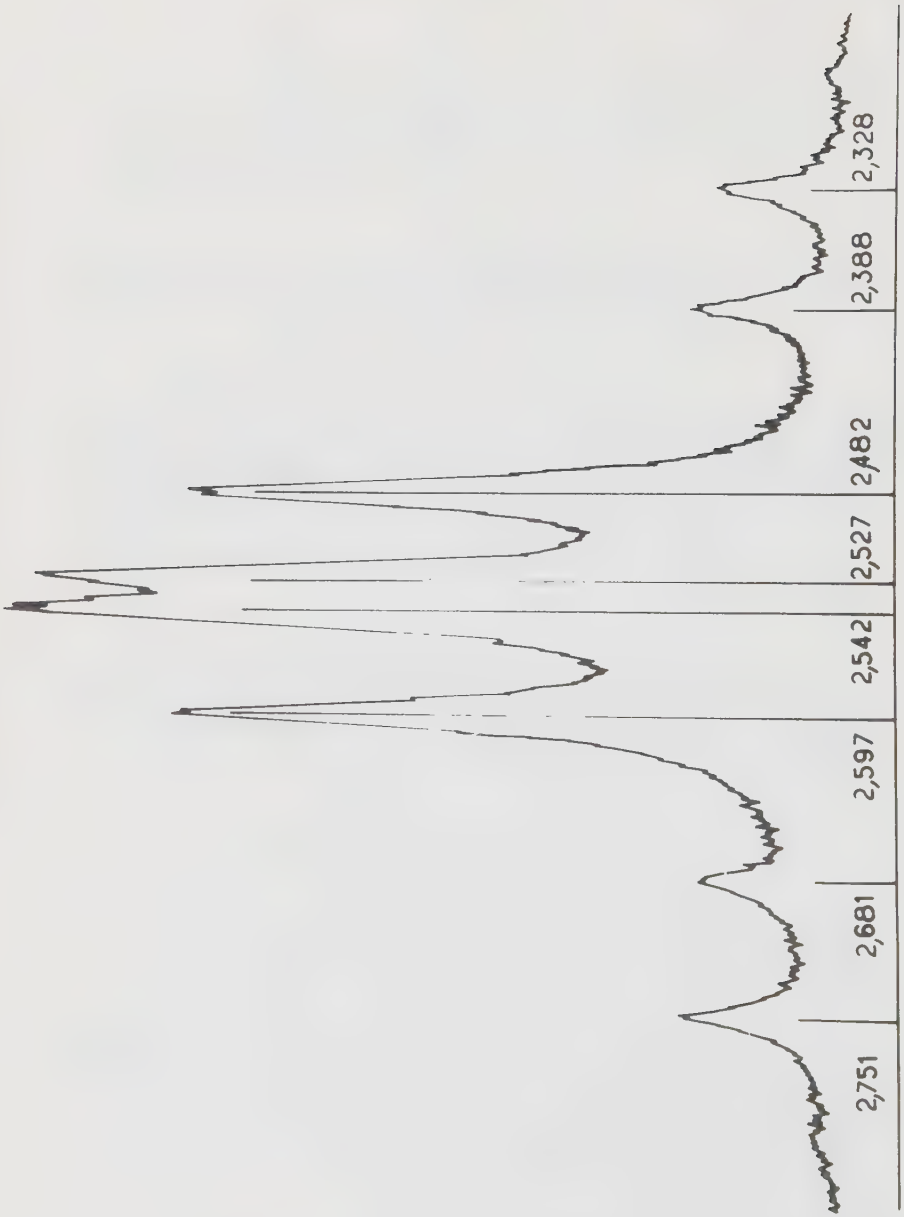


Figure 9(a) Analyse de la partie CH_2 du spectre R.M.N. du pHB en solution dans le $CDCl_3$.

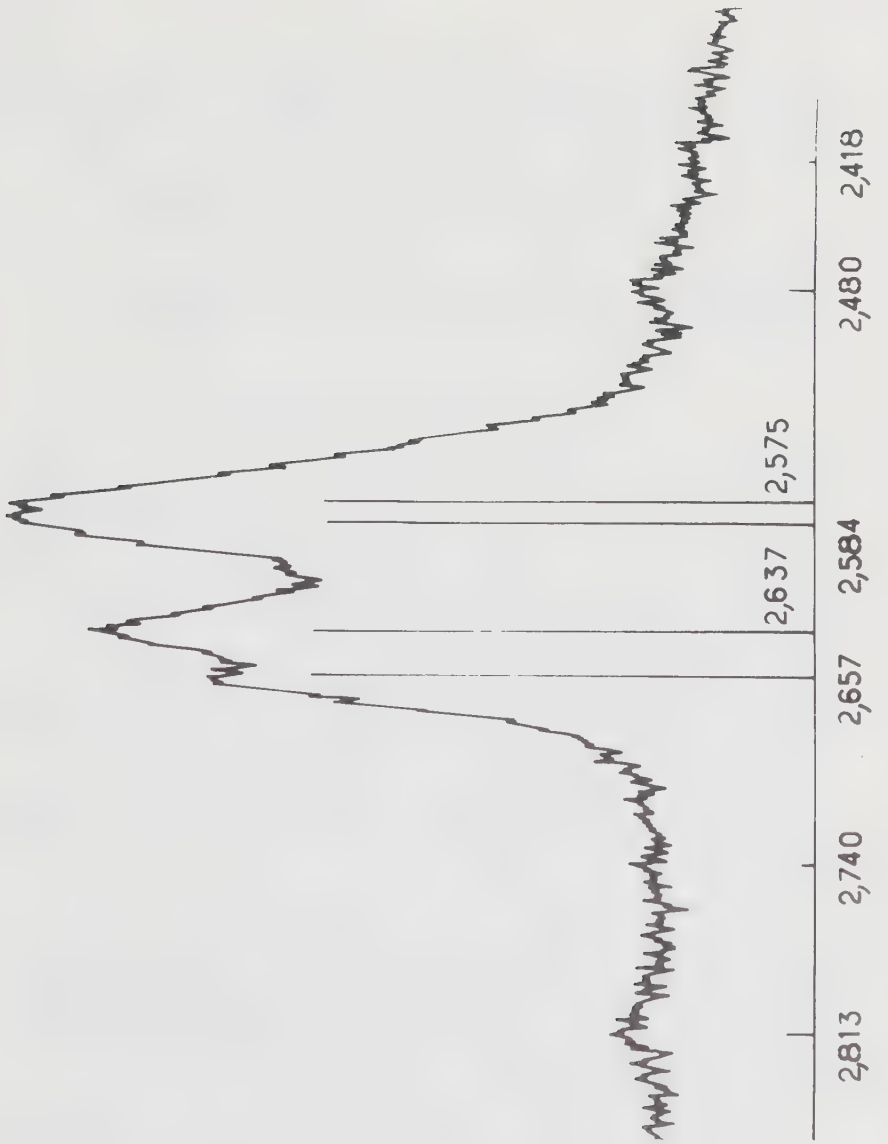


Figure 9(b) Analyse de la partie CH_2 du spectre R.M.N. du pHB en solution dans le TFE.

Abraham et Holker[28] ont ainsi utilisé les expressions $J_{AC} = a \cos^2 \phi$ et $J_{BC} = b \cos^2 (\phi + 120°)$ et ont reporté des valeurs de a et b pour divers substituants.

En 1965 Aksel A. Bothner-By[30] a entrepris une étude bibliographique sur ce sujet. Il ressort de ces résultats que l'on peut aussi interprêter l'expression des constantes de couplage en fonction de l'angle dièdre suivant une relation de la forme :

$$J_{vic} = A + B \cos \phi + C \cos^2 \phi$$

où $A \simeq 4$ cps, $B \simeq - 0,5$ cps et $C \simeq 4,5$ cps, dans le cas de l'éthane. A et C sont du même ordre de grandeur, ceci indiquant qu'au voisinage de $\phi = 90°$ la constante de couplage est très faible. Elle est par contre grande lorsque $\phi = 0°$ et $\phi = 180°$. Le signe négatif de B implique que J_{vic} (180°) est plus grand que J_{vic} (0°) et qu'ils sont tous deux positifs.

L'introduction de substituants au groupement CH - CH provoque une modification dans l'hybridation du carbone porteur de ce substituant. Le calcul indique que l'introduction de substituants électronégatifs entraîne une diminution de la constante de couplage viscinale. Ainsi dans le cas des éthanes substitués on a la relation :

$$J_{vic} = J^{\circ}_{vic} \quad (1 - 0,07 \, \Delta\chi)$$

où J°_{vic} est la constante de couplage de l'éthane non substitué et où $\Delta\chi$ est la différence entre l'électronégativité du substituant et celle de l'hydrogène. Ceci se vérifie bien dans le cas des halogènes.

Lorsque l'un des carbones du groupement CH - CH porte un oxygène comme substituant, les 2 hydrogènes étant

en position trans $\phi = 180°$ les constantes de couplage varient de 10,5 à 12,4 cps[28]. Pour le pHB nous avons un oxygène comme substituant sur le carbone asymétrique et il a été montré que l'on peut négliger les effets de deuxième ordre (ici groupement carbonyle).

Afin d'essayer de remonter dans le cas du pHB des constantes de couplage à l'angle de rotation interne ψ, nous avons tracé sur la Fig. 10 une série de courbes :

- la première résulte de la compilation d'un grand nombre de résultats expérimentaux[31]

- les deux autres correspondent à une expression simplifiée de Karplus (c = o) avec a = 8 Hz et b = 10,5 ou 12,4 Hz.

Malgré l'imprécision de ces courbes, le fait que, pour une conformation unique, les valeurs des deux constantes J_{AC} et J_{BC} doivent être compatibles avec des valeurs de ϕ liées par $\phi_{AB} - \phi_{AC} = \mp 120°$ suffit pour faire correspondre aux constantes observées dans le chloroforme et le TFE un intervalle d'environ 20° $0° < \phi_{AC} < 20°$

$$120° < \phi_{AB} < 140°$$

Comme il n'est pas possible de distinguer à priori H_A de H_B compte tenu de leur faible différence de glissement chimique, il correspond à ces valeurs de ϕ deux intervalles équivalents pour les valeurs de ψ comme indiqué sur le schéma ci-dessous

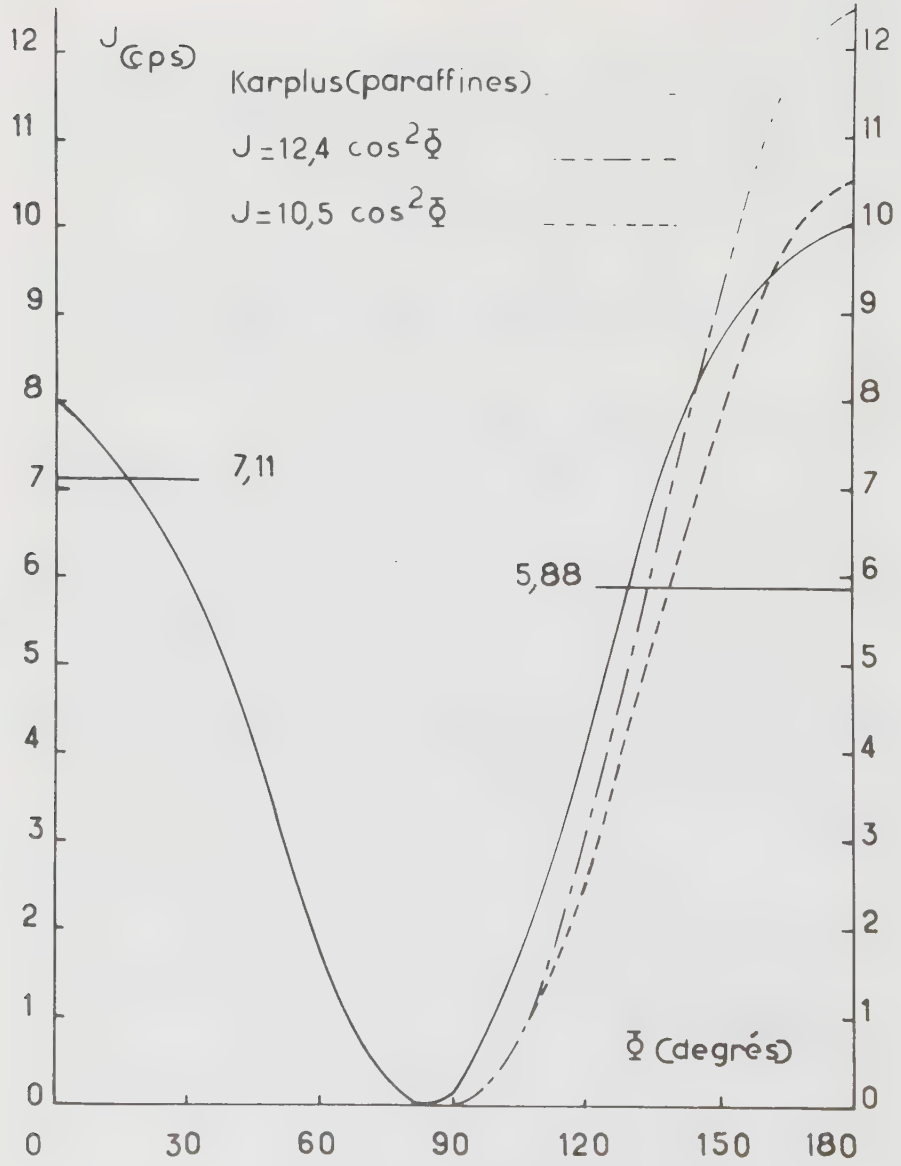
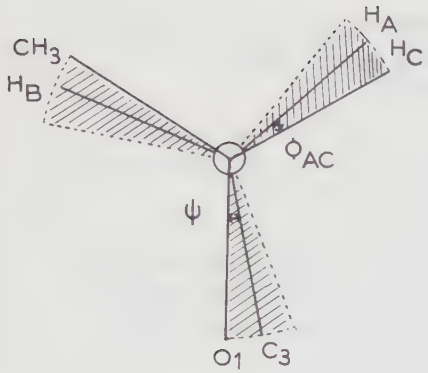
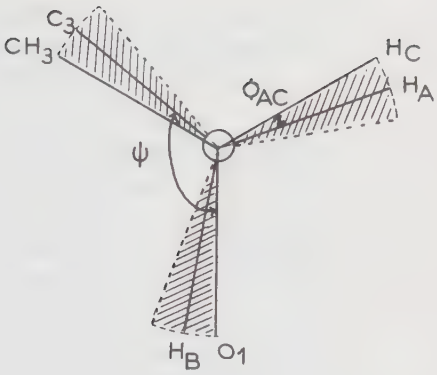


Figure 10 Relations de Karplus liant les constantes de couplages vicinales aux angles dièdres des protons H_A et H_C d'une part et H_B et H_C d'autre part.



$0° \leqslant \psi \leqslant 20°$



$120° \leqslant \psi \leqslant 140°$

L'utilisation de ce seul renseignement conformationnel est insuffisant pour déterminer l'hélice du pHB. Il est néanmoins suffisant pour exclure certaines conformations comme celle d'Okamura[5a] et les conformations II et III de Cornibert (voir p. 8).

La RMN offre cependant d'autres possibilités d'étude conformationnelle. Les couplages vicinaux H - ^{13}C obéissent en effet en principe à des règles "de Karplus"[32]. Celles-ci ont cependant été peu étudiées.

Nous avons préféré étudier, en tirant parti de la présence du groupement ester et de la bonne résolution des signaux correspondant aux 4 types de proton H_A, H_B, H_C et CH_3, les conditions d'une utilisation quantitative de la méthode des glissements chimiques induits par des ions paramagnétiques, rendue utilisable en solvant organique par la commercialisation d'un certain nombre de chélates de terres rares.

2. Principe des déplacements chimiques induits par les chélates de terres rares et leur application aux polymères

Les chélates de terres rares sont des composés maintenant bien connus qui ont été très utilisés ces dernières années[33]. L'introduction d'un ion de transition ou des terres rares dans un chélate lui conservant la possibilité d'échanger encore un ligand, permet en effet la formation de complexes avec des molécules contenant un atome porteur d'un doublet libre qui joue le rôle de ligand. La résonance magnétique des noyaux de cette molécule sera alors affectée par la présence de l'ion paramagnétique de différentes manières.

a) la délocalisation du spin sur l'ensemble de la molécule peut induire un "déplacement de contact de Fermi"

b) le tenseur des g de l'ion chélate étant normalement anisotrope, on aura, même dans le cas de mouvements suffisamment rapides pour moyenner l'interaction dipolaire électron-noyau, un champ local résiduel, lié à la variation du moment apparent de l'ion en fonction de l'orientation du chélate par rapport au champ magnétique appliqué H_o. L'existence de ce champ résiduel provoquera un déplacement chimique dit de "pseudo contact".

c) si le temps de relaxation électronique est suffisamment long, les fluctuations du champ dipolaire domineront les processus de relaxation nucléaire et l'on observera un fort élargissement des raies.

On dispose actuellement de composés pour lesquels cet élargissement est faible et pour lesquels l'interaction de contact est négligeable devant l'interaction de pseudo contact du moins en ce qui concerne les protons. Ils sont capables de complexer un grand nombre de produits comme les :

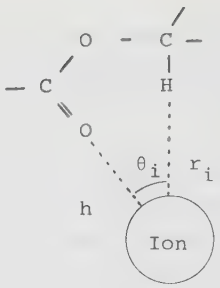
- alcools, phénols (34)
- éthers, époxydes (35)
- aldéhydes, cétones, esters (36)
- acétals, lactones (37)
- amines, amides, thioamides, oximes, lactames (38)
- polymères. L'application des chélates aux polymères est encore peu développée. Il faut signaler l'étude du polyoxyéthylène (39) par Katritzky et Smith et du polyméthylméthacrylate (40) par Guillet, Peat et Reynolds.

On a vérifié, en tenant compte de l'équilibre de complexation que le déplacement chimique de pseudo contact est bien proportionnel au champ local résiduel au voisinage de l'ion de transition donné par

$$\frac{\Delta H}{H_o} = - \left[\frac{(g_{//} + 2g_{\perp})(g_{//} - g_{\perp})\ \beta^2\ J(J+1)}{27\ kT} \right] \left[\frac{(3\cos^2\theta_i - 1)}{r_i^3} \right]$$

$g_{//}$ et $g_{\perp}$ éléments principaux du tenseur des g
T température
β Magnéton de Bohr
J spin total

Le premier crochet ne dépend que de la nature du chélate utilisé et de la température. Nous appellerons le deuxième, facteur géométrique, puisqu'il ne dépend que de la position du noyau étudié, repéré par le vecteur ion-noyau $\vec{r}$ et l'angle θ que fait $\vec{r}$ avec l'axe de symétrie du tenseur des g. Pour un ligand carbonyle, on admet que cette direction est confondue avec la direction C = O.



Les études menées sur de petites molécules rigides indiquent que la distance Oxygène-ion désignée par h sur le schéma ci-dessus, peut prendre des valeurs comprises entre 2,3 et 3,6 Å[36].

Dans le cas d'un polymère le nombre de sites de chélation est très grand et les chélates s'échangent rapidement d'un site à l'autre. On peut néanmoins admettre que, au voisinage du polymère, le chélate est complexé sur le C = O pendant la majorité du temps - tout se passe alors comme si le chélate sautait d'un site à l'autre.

Le calcul de l'effet de pseudo contact demande alors que soit effectuée la moyenne sur tous les arrangements des n chélates fixés sur les N sites du polymère. Les divers protons H_i (i = 1,2,3,4) d'un même élement de répétition j (j = 1 à N) peuvent être à priori soumis à l'influence de plusieurs ions indéxés k (k = 1 à n). Dans ces conditions le déplacement chimique moyen résultant $\overline{\Delta\nu}$ (Hi) est donné par :

$$\frac{\Delta\nu(Hi)}{\nu(Hi)} = -\frac{\left[\frac{(g_{//}+2g_{\perp})(g_{//}-g_{\perp})\beta^2 J(J+1)}{27\,kT}\right]\left\langle \sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{n}\frac{3\cos^2\theta_{ik}-1}{r_{ik}^3}\right\rangle}{N}$$

la moyenne < > étant celle sur les arrangements de n chélates.

Si N>> n on peut admettre que tout proton H_i d'un élément de répétition j ne subira l'effet de pseudo contact que du chélate le plus voisin. L'expression devient :

$$\frac{\overline{\Delta\nu(Hi)}}{\nu(Hi)} = -\left[\frac{(g_{//}+2g_{\perp})(g_{//}-g_{\perp})\beta^2 J(J+1)}{27kT}\right] \frac{\sum_{j-\frac{N}{2n}}^{j+\frac{N}{2n}} \frac{3\cos^2\theta_{ik}-1}{r_{ik}^3}}{N/n}$$

Si la complexation n'est pas quantitative, on ne connait pas la valeur exacte de n. Cependant, compte tenu du fait que les $\nu(H_i)$ ne diffèrent au maximum que de quelques ppm, le rapport des déplacements chimiques de 2 protons H_i et H'_i sera donné par

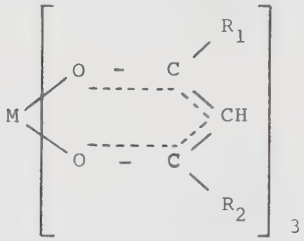
$$\frac{\Delta\nu\ (Hi)}{\Delta\nu\ (H'_i)} = \frac{\Sigma\ (3\cos^2\theta_{ik}-1)/r_{ik}^3}{\Sigma\ (3\cos^2\theta_{i'k}-1)/r_{i'k}^3}$$

où la somme est prise sur un nombre suffisant d'éléments de répétition pour approcher de sa limite.

Dans une expérience effectuée sur des polymères, le premier test est de vérifier que l'échange est suffisamment rapide pour que l'on observe effectivement un déplacement chimique moyen. Il est alors facile d'étudier les rapports des déplacements chimiques pour un rapport molaire donné chélate/polymère et de chercher à en rendre compte par le calcul théorique des facteurs géométriques en fonction de la conformation.

3. Cas du pHB en présence de quelques chélates de terres rares

Les chélates utilisés ont la formule générale suivante :



Ces chélates sont :

- le tri-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-diméthyl-4,6-octane dionate) - Europium appelé $Eu(fod)_3$ ou $R_1 = CF_3-CF_2-CF_2-$ et $R_2 = (CH_3)_3-C-$ et M = Eu (Masse moléculaire 1056,5)

- le tri-(2,2-diméthyl-6,6-diméthyl heptane dionate) Europium appelé $Eu(thd)_3$ ou $R_1 = R_2 = (CH_3)_3-C-$ et M = Eu (Masse moléculaire : 710,8)

- le tri-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-diméthyl-4,6-octane dionate)-Praséodyne appelé $Pr(fod)_3$ ou $R_1 = CF_3-CF_2-CF_2-$ et $R_2 = (CH_3)_3-C-$ et M = Pr (Masse moléculaire : 1035,5)

a) Utilisation de l'$Eu(fod)_3$

De ces 3 chélates, l'$Eu(fod)_3$ est celui qui nous a donné les résultats les plus complets. En effet, il est bien soluble dans le $CDCl_3$ et les déplacements observés tendent à mieux séparer les protons A et B. L'élargissement des raies est peu important.

La figure 11 montre l'évolution du spectre de la partie CH_2 du pHB avec des additions successives d'$Eu(fod)_3$.

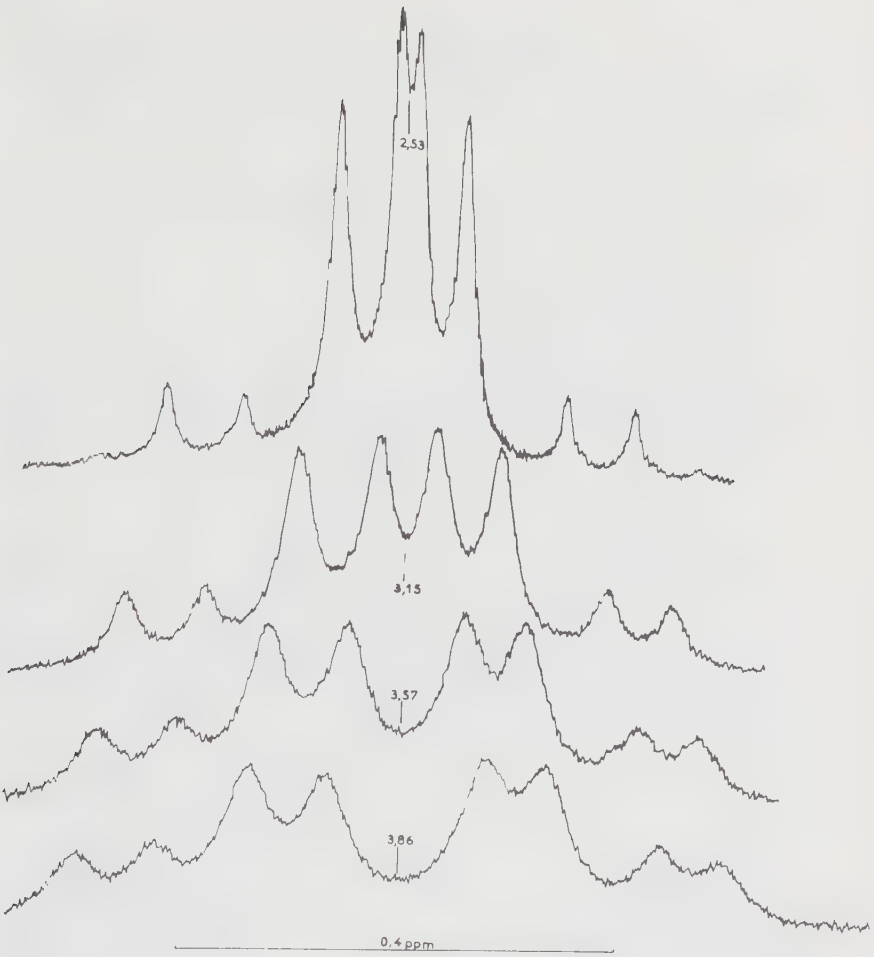


Figure 11 Evolutions de la partie CH_2 du spectre du pHB en solution dans le $CDCl_3$ lors des additions croissantes (de haut en bas) de l'$Eu(fod)_3$.

Grace à la différence des constantes de couplage J_{AC} et J_{BC} on voit que c'est le proton H_A, ayant la plus grande constante de couplage qui se déplace plus rapidement que le proton H_B.

Tous les signaux se déplacent d'ailleurs vers les champs faibles avec l'ordre

$$\Delta\nu_{CH_3} < \Delta\nu_{H_B} < \Delta\nu_{H_A} < \Delta\nu_{H_C}$$

On a reporté dans le tableau III les positions des raies et les différences de glissements chimiques que l'on a porté en fonction du rapport molaire chélate/polymère dans la Figure 12.

Les variations ne sont pas linéaires ce qui peut s'expliquer par :

- l'équilibre de complexation
- la superposition des effets de plusieurs centres paramagnétiques sur un même proton lorsque la condition N >>n n'est plus respectée.

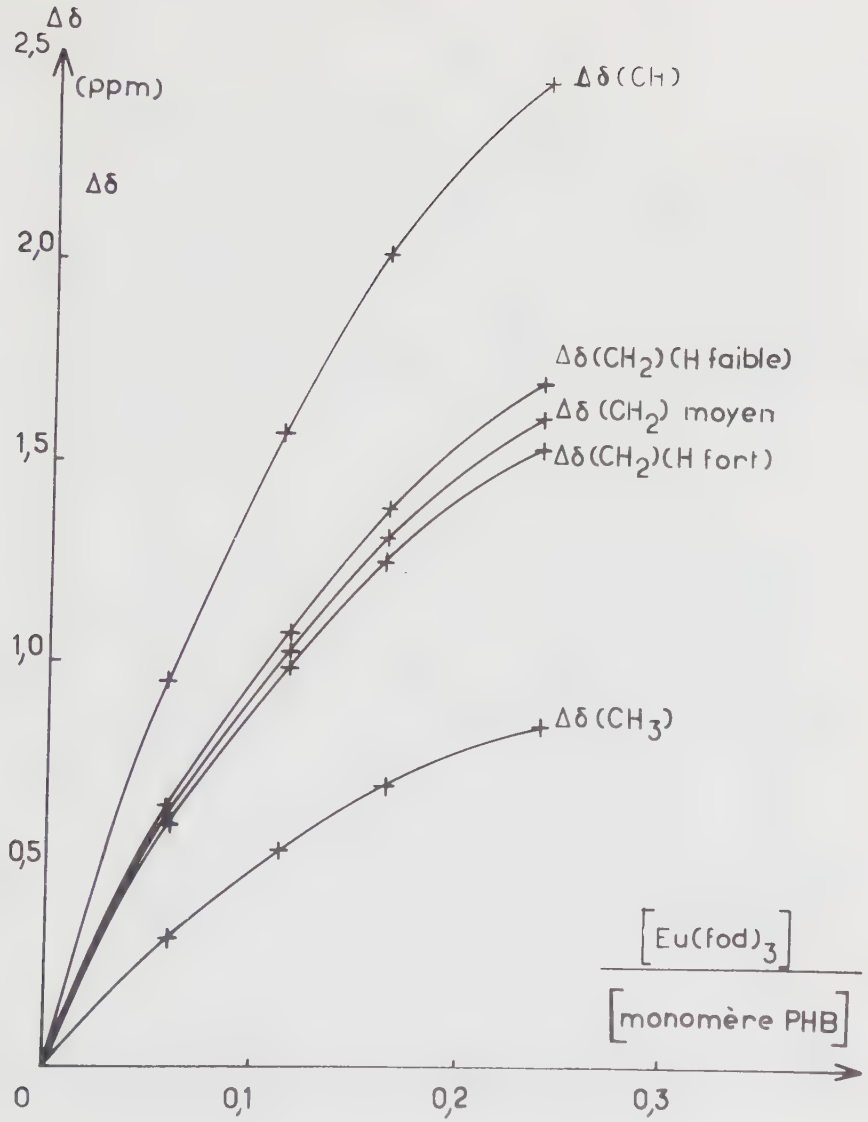


Figure 12 Variation des déplacements chimiques des différents signaux du spectre R.M.N. du pHB en solution dans le $CDCl_3$, en fonction du rapport molaire $Eu(fod)_3$/monomère.

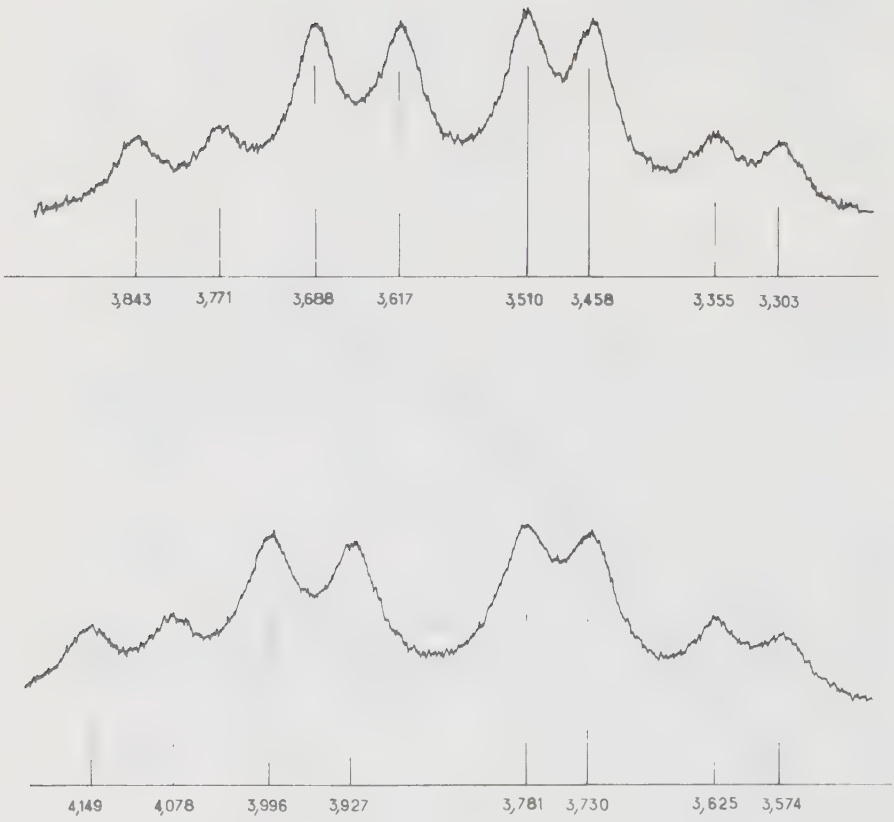


Figure 13 Analyses de la partie CH_2 du spectre R.M.N. du pHB en solution dans le $CDCl_3$ pour 2 additions de $Eu(fod)_3$.

TABLEAU III

$\frac{n}{N}$	0	$\sim \frac{1}{17}$	$\sim \frac{1}{9}$	$\sim \frac{1}{6}$	$\sim \frac{1}{4}$
δ_{H_C}	5,254	6,217	6,834	7,287	7,722
$\Delta\delta_{H_C}$	-	0,963	1,580	2,033	2,468
δ_{H_A}	2,608	3,272	3,711	4,019	4,345
$\Delta\delta_{H_A}$	-	0,664	1,103	1,411	1,737
δ_{H_B}	2,466	3,045	3,426	3,695	3,973
$\Delta\delta_{H_B}$	-	0,579	0,960	1,229	1,507
$\delta_{\underline{CH_2}}$	2,537	3,158	3,568	3,857	4,159
$\Delta\delta_{\underline{CH_2}}$	-	0,621	1,031	1,320	1,622
$\delta_{\underline{CH_3}}$	1,282	1,601	1,816	1,974	2,131
$\Delta\delta_{\underline{CH_3}}$	-	0,319	0,534	0,692	0,849

L'étude des rapports des déplacements chimiques (Tableau IV) montre qu'ils restent néanmoins pratiquement constants, et nous avons pris pour la comparaison avec le calcul les valeurs moyennes données dans la dernière colonne.

TABLEAU IV

$\frac{n}{N}$	$\sim \frac{1}{17}$	$\sim \frac{1}{9}$	$\sim \frac{1}{6}$	$\sim \frac{1}{4}$	Valeurs moyennes
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{H_B}$	1,663	1,645	1,654	1,638	1,65 $\pm$ 0,02
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{CH_A}$	1,450	1,432	1,440	1,420	1,43 $\pm$ 0,02
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{CH_2}$	1,550	1,532	1,540	1,521	1,54 $\pm$ 0,02
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{CH_3}$	3,018	2,959	2,937	2,907	2,94 $\pm$ 0,06
$\Delta\delta_{CH_2}/\Delta\delta_{CH_3}$	1,946	1,931	1,907	1,910	1,92 $\pm$ 0,03

On peut se demander si la fixation du chélate ne risque pas de modifier la structure du pHB. Pour cela il est facile d'analyser le spectre et de comparer les constantes de couplage à celles obtenues en l'absence de chélate. L'accord entre spectres recalculés et expérimentaux est très bon comme le montre pour 2 exemples la Figure 13. Cependant pour le rapport chélate/polymère égale à $\frac{1}{4}$ l'analyse est peu précise en raison de l'élargissement des raies, un spectre satisfaisant peut être recalculé avec des constantes de couplage variant de quelques dixièmes de Hertz.

Nous avons porté dans le Tableau V, les constantes de couplage ainsi déterminées. Si J_{AC} reste sensiblement constant, on distingue une faible décroissance de J_{BC} qui en terme d'angle dièdre ne pouvait correspondre qu'à une faible distorsion de la structure locale. Comme de plus les rapports des facteurs géométriques moyens ne varient pas en fonction du rapport chélate sur polymère, on peut admettre qu'ils sont bien représentatifs de la structure non perturbée.

TABLEAU V

$\frac{n}{N}$	0	$\sim \frac{1}{17}$	$\sim \frac{1}{9}$	$\sim \frac{1}{6}$	$\sim \frac{1}{4}$
J_{AB}	15,4	15,5	15,5	15,6	15,3
J_{AC}	7,1	7,3	7,2	7,0	7 - 7,3
J_{BC}	5,9	5,6	5,1	5,0	4,3 - 4,9
$J_{AC} + J_{BC}$	13,0	12,9	12,3	12,0	11,3 - 11,2

b) Utilisation de l'$Eu(thd)_3$

Ce réactif est moins soluble que le précédent dans le $CDCl_3$ et induit des déplacements plus faibles tout en provoquant un plus fort élargissement des raies.

Les signaux des protons H_A et H_B ne sont plus aussi bien résolus que pour l'$Eu(fod)_3$. Une complication intervient dans l'analyse de ces spectres car l'$Eu(thd)_3$ donne un signal qui se déplace dans la région du spectre où l'on observe les signaux des CH_2. On a porté - Fig. 14 - 2 de ces spectreset les raies recalculées.

Les glissements chimiques des protons sont dans le même sens et dans le même ordre que précédemment.

La variation de ces glissements en fonction du rapport chélate/polymère est donné sur la Fig. 15. Cette variation est ici bien linéaire. Les rapports des glissements et leurs moyennes sont donnés dans le Tableau VI, ainsi que les constantes de couplage lors des additions en Hertz. Compte tenu de l'imprécision sur ces constantes de couplage, du fait de la largeur des raies leurs variations ne sont pas significatives.

c) Utilisation du $Pr(fod)_3$

A l'inverse des dérivés de l'Europium, le dérivé du praséodyme induit tous les déplacements vers les champs forts, ceci étant dû au changement de signe de l'anisotropie du tenseur des g. Pour pouvoir observer l'évolution du spectre nous avons "lockē" le spectromètre sur le signal du chloroforme (δ = 7,27 ppm par rapport au TMS) et mesuré les fréquences par rapport à celle de ce dernier. La Fig. 16 montre l'évolution des spectres. Le signal du proton H_A se déplaçant toujours plus rapidement que celui du proton H_B, aux faibles taux d'addition du chélate, les signaux de ces 2 protons ne sont plus analysables et l'on a simplement relevé leurs

TABLEAU VI

$\frac{n}{N}$	$\sim \frac{1}{6}$	$\sim \frac{1}{4,5}$	$\sim \frac{1}{3}$	Valeurs moyennes
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{H_B}$	1,399	1,389	1,377	1,38 ± 0,02
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{H_A}$	1,399	1,391	1,395	1,39 ± 0,02
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{\underline{CH_2}}$	1,399	1,390	1,386	1,39 ± 0,02
$\Delta\delta_{H_C}/\Delta\delta_{\underline{CH_3}}$	2,531	2,473	2,482	2,49 ± 0,04
$\Delta\delta_{\underline{CH_2}}/\Delta\delta_{\underline{CH_3}}$	1,809	1,779	1,790	1,78 ± 0,03
J_{AB}	15,5	15,6	15,9	
J_{AC}	7,2	7,4	7,8	
J_{BC}	5,5	5,6	5,3	
$J_{AC} + J_{BC}$	12,7	13,0	13,1	

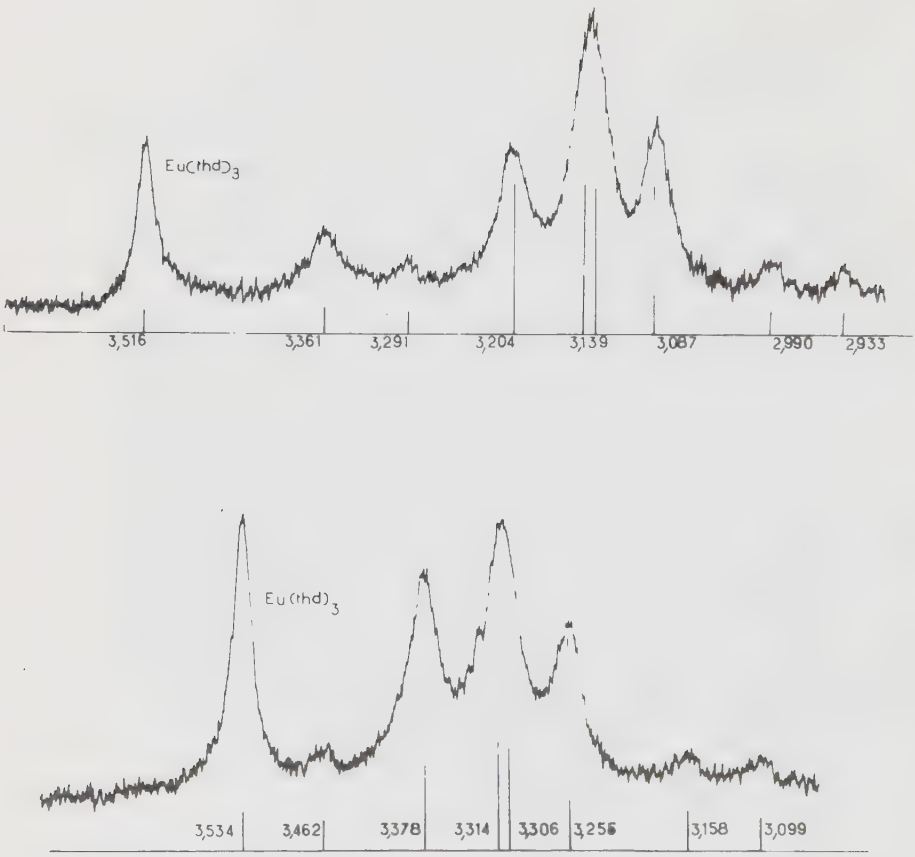


Figure 14 Analyses de la partie CH_2 du spectre R.M.N. du pHB en solution dans le $CDCl_3$ pour 2 additions de $Eu(thd)_3$.

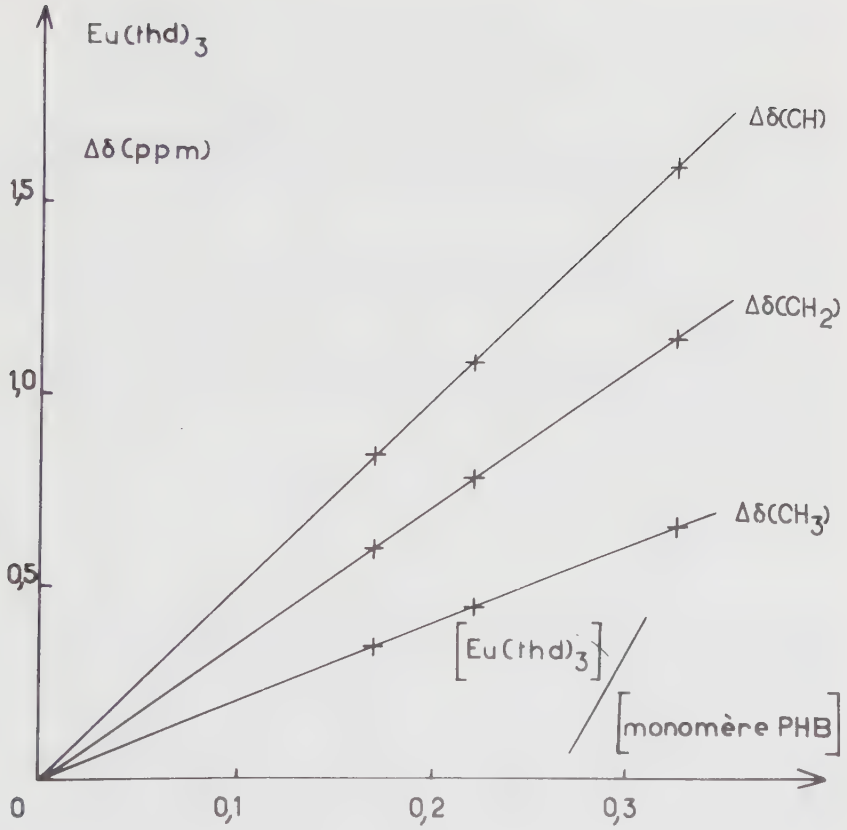


Figure 15 Variation des déplacements chimiques des différents signaux du spectre R.M.N. du pHB en solution dans le $CDCl_3$ en fonction du rapport molaire $Eu(thd)_3$/monomère.

fréquences moyennes. Pour les plus fortes additions l'élargissement des raies limite également la précision lorsque les deux types de protonsréapparaissent séparés, H_A se situant à plus haut champ que H_B. Quand cela a été possible, on a cependant porté dans le Tableau VII au-dessus et en-dessous des valeurs moyennes des protons CH_2 les valeurs obtenues pour H_A ou H_B.

Les rapports chélate/polymère ne sont indiqués que pour les deux premières colonnes, leur détermination lors des additions suivantes n'ayant plus été possible en raison de l'évaporation d'un peu de chloroforme en cours de la pesée. On observe cependant une remarquable constance des rapports des déplacements.

La comparaison des rapports obtenus avec les trois chélates indique de faibles variations que l'on doit attribuer à de petites variations de la distance ion-carbonyle h. Il ne semble pas que l'on puisse l'attribuer à une contribution d'un effet de contact qui devrait jouer systématiquement en sens inverse pour les dérivés de l'Europium et du Praséodyme. Compte tenu de la meilleure précision obtenue avec $Eu(fod)_3$ nous avons basé la recherche de la conformation sur les résultats obtenus avec ce réactif en vérifiant ensuite que les valeurs obtenues avec les deux autres sont compatibles avec la structure retenue au prix d'une petite variation de h.

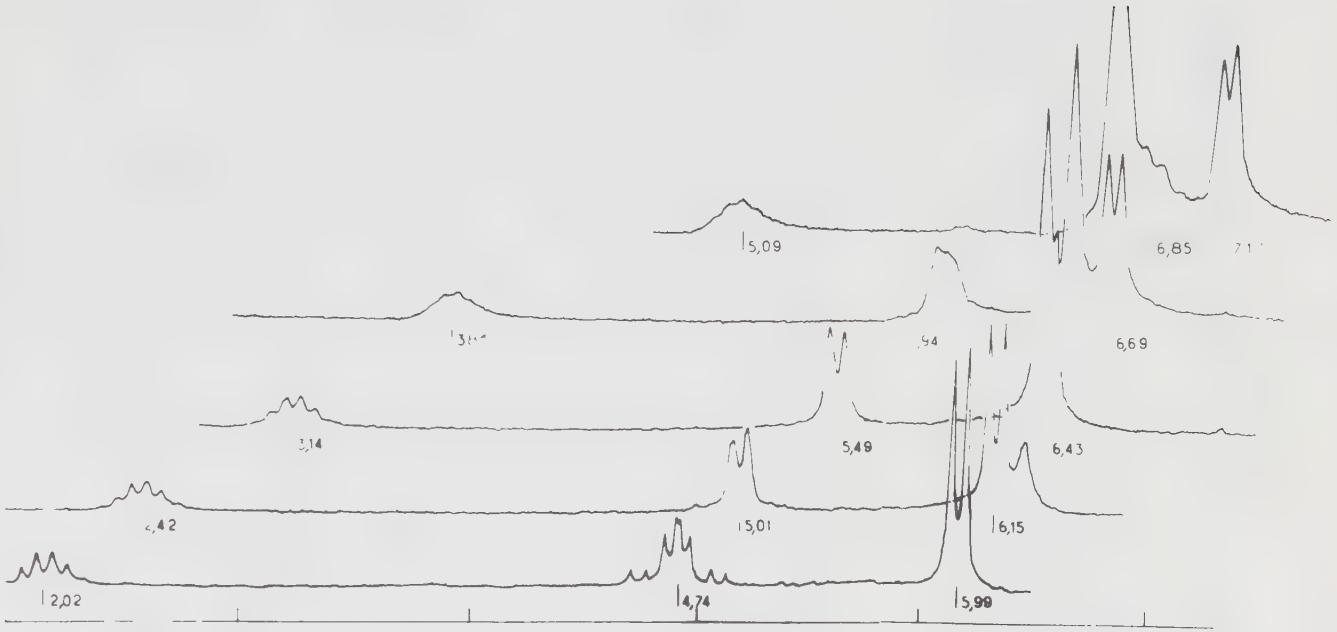


Figure 16 Evolution du spectre R.M.N. du pHB en solution dans le $CDCl_3$ lors des additions croissantes de $Pr(fod)_3$.

TABLEAU VII

$\frac{n}{N}$	0	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	?	?	?	?
δ_{H_C}	2,018	2,419	3,137	3,808	5,085	6,30	7,35
$\Delta\delta_{(H_C)}$	-	-0,401	-1,119	-1,79	-3,068	-4,282	-5,332
$\delta_{\underline{CH_2}}$ H_A	4,739	5,010	5,486	5,943	6,851	7,86	8,62
$\delta_{\underline{CH_2}}$ CH_2						7,63	-
$\delta_{\underline{CH_2}}$ H_B						7,39	-
$\Delta\delta_{(\underline{CH_2})}$ H_A	-	-0,271	-0,747	-1,204	-2,112	-3,20	-3,96
$\Delta\delta_{(\underline{CH_2})}$ CH_2						-2,89	-
$\Delta\delta_{(\underline{CH_2})}$ H_B						-2,59	-
$\delta_{\underline{CH_3}}$	5,994	6,149	6,428	6,688	7,17	7,66	8,07
$\Delta\delta_{(\underline{CH_3})}$	-	-0,155	-0,434	-0,694	-1,176	-1,666	-2,076

$\frac{n}{N}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	?	?	?	?	Valeurs moyennes
$\Delta\delta_{(H_C)}/\Delta\delta$ H_A	1,479	1,497	1,486	1,452	1,338	1,346	1,34±0,03
$\Delta\delta_{(H_C)}/\Delta\delta_{\underline{CH_2}}$					1,481	-	1,48±0,03
$\Delta\delta_{(H_C)}/\Delta\delta$ H_B					1,653	-	1,65±0,03
$\Delta\delta_{(H_C)}/\Delta\delta_{(\underline{CH_3})}$	2,587	2,578	2,579	2,608	2,570	2,568	2,58±0,02
$\Delta\delta\ H_A$	1,748	1,721	1,734	1,795	1,920	1,908	1,91±0,05
$\Delta\delta\ CH_2/\Delta\delta_{(\underline{CH_3})}$					1,737	-	1,76±0,04
$\Delta\delta\ H_B$					1,554	-	1,55±0,06

4. Calcul des facteurs géométriques pour les conformations hélicoïdales 2_1 de pas 5,96 Å

Pour un chélate donné et une température donnée on a vu que les rapports des déplacements chimiques observés expérimentalement sont égaux aux rapports des moyennes des facteurs géométriques des protons correspondants. Nous envisageons maintenant le calcul de ces facteurs géométriques moyens et de leurs rapports.

Principe de calcul

Compte tenu des centres asymétriques de configuration S la molécule de pHB dans la conformation tout trans à la structure montrée dans la Fig. 17 ou l'on a indiqué la numérotation des carbones et des éléments structuraux utilisés dans la suite du calcul.

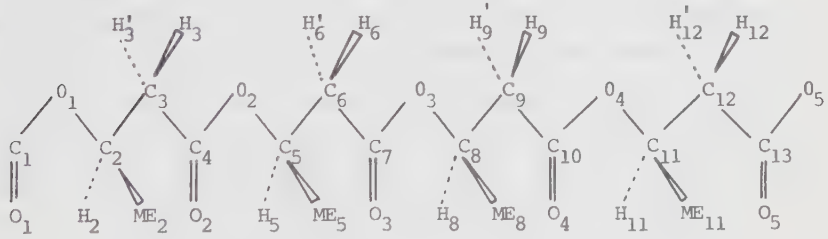


Fig. 17

TABLEAU VIII

Longueurs de Liaisons		Angles de Valence	
C = O	1,22 Å	$C_1 - O_1 - C_2$	114°
$C_1 - O_1$	1,36 Å	$O_1 - C_2 - C_3$	110°
$O_1 - C_2$	1,45 Å	$C_2 - C_3 - C_4$	113°
C - C	1,53 Å	$C_3 - C_4 - O_2$	115°
C - H	1,07 Å	H - C - H	110°

Si l'on suppose donnés les angles de valence, les longueurs de liaison, un jeu d'angles ω, θ, ψ et ϕ ainsi qu'une distance h spécifiant la position de l'ion dans le prolongement de la liaison C = O le calcul revient :

a) à générer l'hélice correspondante et à calculer les coordonnées atomiques du centre paramagnétique et des protons sur un certain nombre d'unités structurales de part et d'autre du carbonyle engagé dans le complexe.

b) à calculer pour tous les protons le facteur géométrique :

$$\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}$$

jusqu'à ce qu'il devienne négligeable.

c) à faire les moyennes des facteurs relatifs aux protons de même espèce sur le nombre d'éléments structuraux suffisant pour satisfaire à la condition b).

d) à en effectuer les rapports.

Si l'on ne s'impose aucune condition supplémentaire on aurait, en effectuant des pas de 4°, comme cela a été

montré suffisant dans le cas de petites molécules[41], et en prenant des valeurs pour h entre 2,8 et 3,5 qui représentent l'intervalle des valeurs de la littérature pour des esters[36] par pas de 0,1 Å à calculer 90^4 x 8 soit environ 5.10^8 conformations.

En nous basant sur les paramètres de l'hélice cristalline[5a] nous pouvons limiter les jeux d'angles ω, θ, ψ et ϕ à ceux compatibles avec une hélice 2_1 de pas 5,96 Å.

Pour tenir compte :

- du fait que l'on ne connait pas exactement les longueurs des liaisons et les angles de valence pour lesquels on a pris les valeurs classiques de la littérature (Tableau VIII)

- du choix d'un pas discret

On doit compter comme valables des structures légèrement distordues par rapport à l'hélice cristallographique ; un faible changement des longueurs et des angles de liaison et des angles de rotation interne permettant de passer à l'hélice correcte.

La condition à respecter pour que la conformation soit une hélice 2_1 de pas convenable pouvant être ramenée à

- l'angle $C_7\text{-}C_1\text{-}C_{13} = 0$
- la distance $C_1\ C_7 = 5{,}96$ Å

on introduira donc dans le calcul une tolérance sur ces deux grandeurs.

Parmi toutes les hélices ainsi obtenues, certaines présentent des impossibilités stériques évidentes dès lors que la distance entre les groupes latéraux volumineux est

nettement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals. Nous n'avons pas introduit cette condition restrictive, nous réservant de vérifier si elle était respectée pour toute hélice dont les facteurs géométriques ont des rapports voisins de l'expérience. On peut cependant noter que, dans un calcul conformationnel du dimère du pHB utilisant un potentiel de sphères dures, Cornibert a montré que l'empêchement stérique entre les méthyles et les oxygènes des carbonyles limitait l'intervalle de θ entre 210 et 360°.

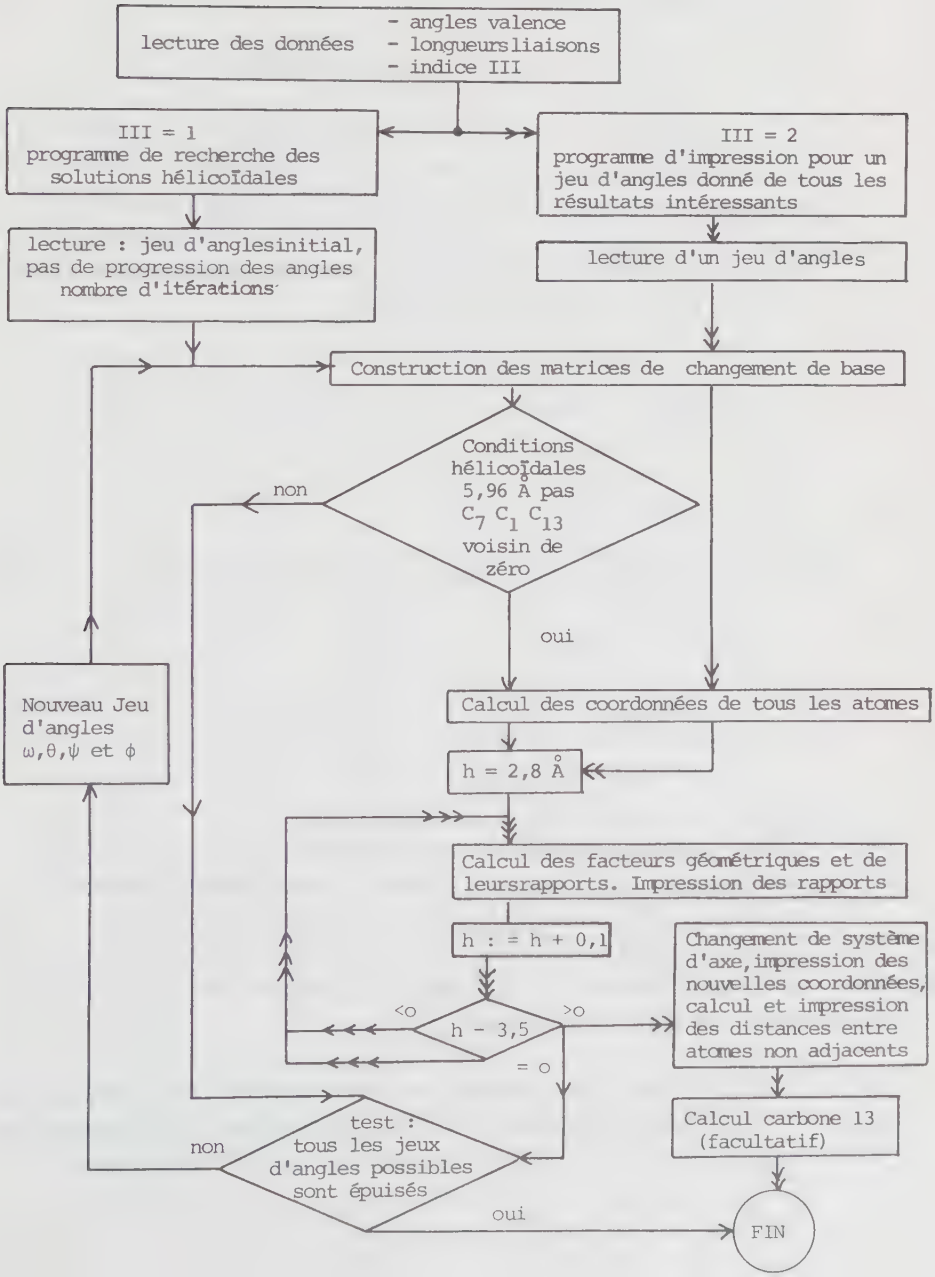
Organigramme du calcul

L'organigramme du calcul est donné page 75. Un indice III permettant soit d'effectuer la recherche des solutions hélicoïdales en imprimant seulement les rapports des facteurs géométriques (III = 1) soit d'opérer sur un jeu d'angles connus pour donner une structure hélicoïdale convenable en imprimant toutes les coordonnées atomiques (III = 2).

Les données d'entrée sont :

- les longueurs et les angles de liaison
- le jeu d'angle initial et le pas
- le nombre de pas de progression à décrire
- les tolérances sur le pas et l'angle $C_7C_1C_{13}$

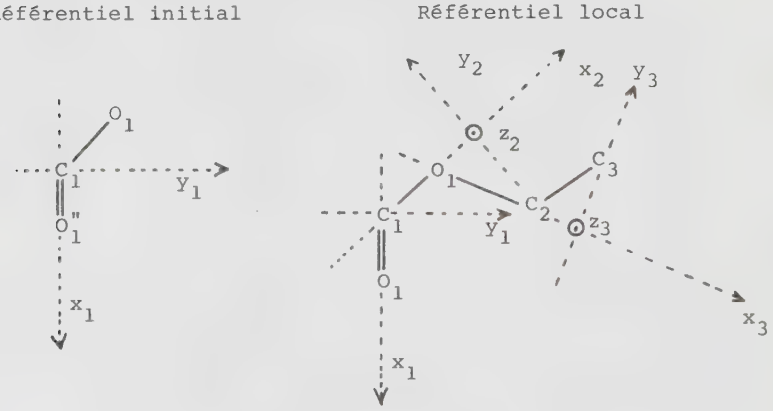
ORGANIGRAMME



Description des sous-programmes

a) Calcul des coordonnées atomiques

Ayant lié un premier système d'axes à un groupe C = O indexé C_1, les coordonnées des différents atomes sont calculées de proche en proche. Chaque atome étant repéré dans un système d'axe local, sa position dans le référentiel initial est calculée par multiplication et addition de matrices de changements de coordonnées.



Chaque référentiel local est construit en prenant pour axe des x, la liaison entre les deux atomes précédents et pour axe des y, la perpendiculaire abaissée de l'atome considéré sur l'axe des x le sens de l'axe y étant pris de sorte que $\vec{z} = \vec{x} \wedge \vec{y}$ soit dans la conformation trans au-dessus du plan de la figure.

Dans la conformation trans un atome de coordonnées x_2 y_2 z_2 dans le système 2 a pour coordonnées dans le système 1 :

$$\begin{vmatrix} x_1 - x_{1A} \\ y_1 - y_{1A} \\ z_1 - z_{1A} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\cos\frac{\beta_1}{2} & -\sin\frac{\beta_1}{2} & 0 \\ \sin\frac{\beta_1}{2} & -\cos\frac{\beta_1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{vmatrix} = A \begin{vmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{vmatrix}$$

Si l'on introduit une rotation ω autour de C_1O_1 la matrice A sera multipliée par la matrice de rotation

$$C = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{vmatrix}$$

$$A_1 = A \cdot C = \begin{vmatrix} -\cos\frac{\beta_1}{2} & -\sin\frac{\beta_1}{2}\cos\omega & \sin\frac{\beta_1}{2}\sin\omega \\ \sin\frac{\beta_1}{2} & -\cos\frac{\beta_1}{2}\cos\omega & \cos\frac{\beta_1}{2}\sin\omega \\ 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{vmatrix}$$

A l'exception de la matrice A_1 où apparait le demi angle de valence en raison du choix du référentiel initial, le changement de coordonnées s'effectue :

- par multiplication par la matrice A_i qui s'écrit en désignant par ALPHA l'angle de valence et par ANGLE l'angle de rotation interne

$$A_i = \begin{vmatrix} -\cos(\text{ALPHA}) & -\sin(\text{ALPHA})\cos(\text{ANGLE}) & \sin(\text{ALPHA})\sin(\text{ANGLE}) \\ \sin(\text{ALPHA}) & -\cos(\text{ALPHA})\cos(\text{ANGLE}) & \cos(\text{ALPHA})\sin(\text{ANGLE}) \\ 0 & \sin(\text{ANGLE}) & \cos(\text{ANGLE}) \end{vmatrix}$$

suivie de l'addition d'une translation de l'origine du système. On a ainsi calculé les positions de tous les atomes appartenant aux 4 éléments structuraux voisins du carbonyle origine (voir Fig. 17).

b) Calcul des facteurs géométriques

Pour un jeu d'angles satisfaisant aux conditions hélicoïdales imposées, la moyenne des facteurs géométriques a été calculée de la manière suivante :

1) On calcule en fonction de h les coordonnées du centre paramagnétique sur l'axe du carbonyle $C_1 = O'_1$

2) On calcule les facteurs :

$$\frac{3\cos^2 \theta - 1}{r^3}$$

pour tous les protons (et éventuellement les carbones) des 4 éléments structuraux. Un calcul préalable indique que ce facteur devient négligeable au delà.

3) On transfère le centre paramagnétique à la même distance h sur l'axe du carbonyle $C_{13} = O'_5$.

4) On recalcule les facteurs géométriques pour les protons des quatre éléments structuraux entre C_1 et C_{13}.

5) On fait la somme et la moyenne (en divisant par 8) des facteurs relatifs à un même type de protons.

6) On effectue les différents rapports.

En ce qui concerne le méthyle, on l'a supposé à rotation libre, en accord avec la bonne résolution du signal, et l'on a pris pour facteur géométrique, le facteur moyen sur 36 positions obtenues par rotations successives de 10°.

c) Changement de système d'axes

Pour standardiser la présentation des coordonnées atomiques des hélices et le tracé de leurs projections, on a effectué un dernier changement de référentiel en choisissant pour axe z l'axe C_1C_{13} parallèle à celui de l'hélice et pour plan yOz le plan contenant la liaison carbonyle $C_1 = O'_1$.

5. Exploitation du programme

Dans tous nos calculs et après quelques essais préliminaires on a choisi pour tolérance

- sur le pas $\mp$ 0,02 Å
- sur l'angle 0,01 rad ($\sim \frac{1}{2}$ d°)

On a alors effectué une série de passages destinés :

A. à s'assurer que l'ensemble des jeux de paramètres donnant un accord approximatif avec l'expérience définissaient des intervalles étroits pour tous les angles de rotation interne.

B. à montrer que même avec un pas assez large, l'ensemble des jeux de paramètres contient bien toutes les hélices obtenues dans les calculs d'énergie minimum.

C. à calculer les facteurs géométriques des hélices d'énergie minimum proposées par Cornibert.

D. à raffiner dans le domaine trouvé en A les valeurs de ω, θ, ψ et ϕ pour obtenir le meilleur accord possible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

A. Exploration pour une valeur fixe de ψ

Dans ce premier calcul nous avons choisi 2 valeurs de ψ dans les deux intervalles précédemment définis à partir des constantes de couplage $\psi = 4°$ et $\psi = 124°$ et l'on a fait varier les 3 autres angles de 0 à 360° par pas de 4°.

Pour $\psi = 4°$, il n'y a aucune solution compatible avec l'hélice cristallographique.

Pour $\psi = 124°$ sur 729.000 conformations, l'ordinateur a retenu 395 solutions répondant aux conditions

hélicoïdales imposées (temps de calcul 2h sur UNIVAC 1108). Chaque solution définit un point dans l'espace des angles ω, θ et ϕ . Pour avoir une idée de la densité de ces solutions, on a porté sur la Fig. 18 les projections de ces points sur les plans (ω,θ), (ω,ϕ) et (θ,ϕ). On voit que les solutions sont confinées dans un espace torique qui représente la condition de cloture hélicoïdale.

On a entouré d'un triangle sur la Fig. 18 les solutions donnant pour une quelconque des valeurs de h,des rapports de facteurs géométriques à $\mp$ 25 % des valeurs expérimentales pour $Eu(fod)_3$. Sur 18 solutions de ce type, 17 définissent un petit domaine

$$0 < \omega < 80°$$
$$290 < \theta < 330°$$
$$120 < \phi < 160°$$

(c.à.d. à l'intérieur de l'intervalle permis du point de vue stérique $210 < \theta < 360$)

Il existe une solution en dehors de ce domaine

$\omega = 74°$ $\theta = 352°$ $\psi = 124°$ $\phi = 298°$

Cette solution se distingue néanmoins des autres par un empêchement stérique important, la distance Methyl 2 - O_1' valant 2,98 Å alors que la somme des rayons de Van der Waals est de 3,35 Å. De plus, compte tenu de l'énergie de torsion du groupe ester, une valeur aussi élevée de l'angle ω est à priori très improbable. On a néanmoins reporté ses rapports de facteur géométrique dans le Tableau IX où sont données les solutions ne différant que de $\mp$ 10 % de l'expérience. Toutes ces solutions sont obtenues pour des valeurs de h comprises entre 2,9 et 3,1 Å.

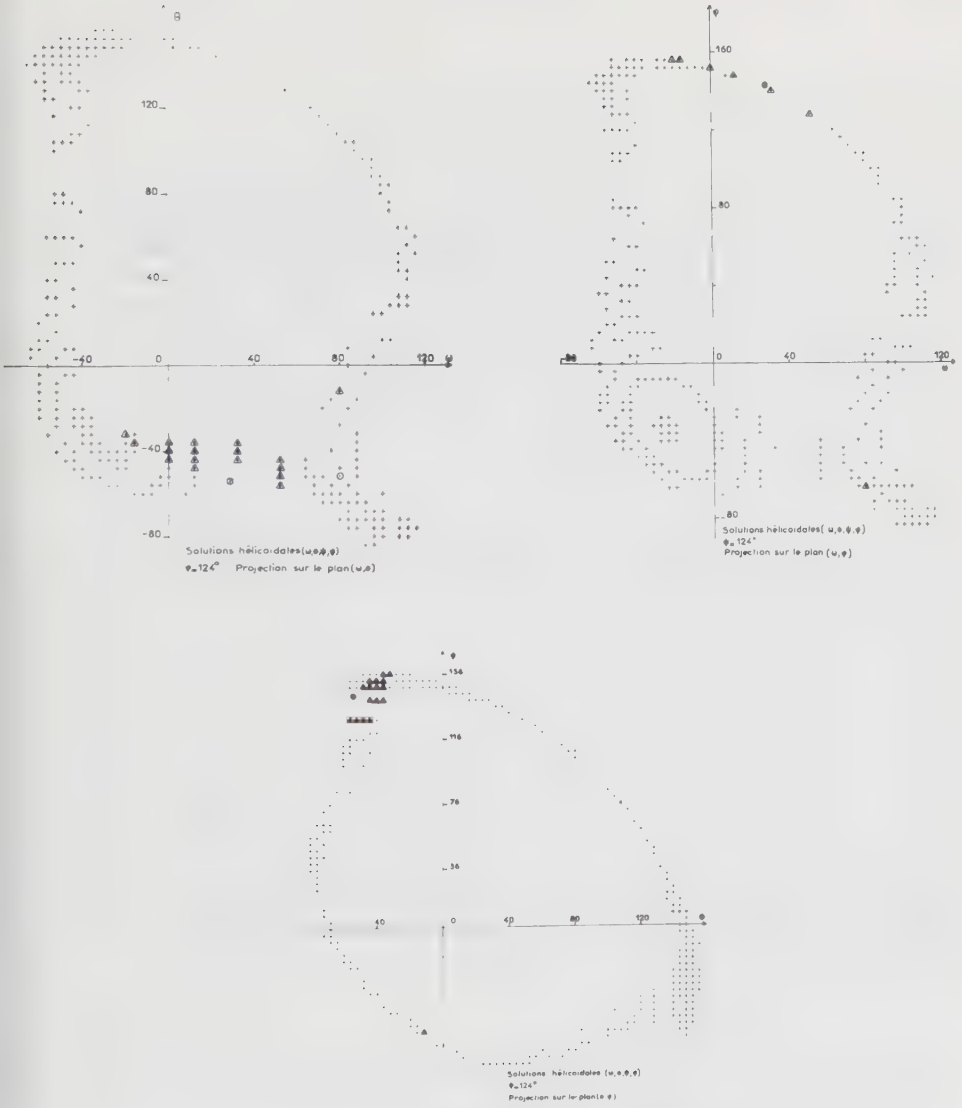


Figure 18 Projections dans l'espace des angles de rotation interne ω, θ et ϕ (ψ étant égal à 124°) des solutions hélicoïdales 2_1 ayant un pas de 5,96 Å ($\pm$ 0,02 Å). Sont entourées d'un triangle les solutions ayant des rapports moyens des facteurs géométriques à $\mp$ 25 % des résultats expérimentaux pour l'Eu(fod)$_3$

TABLEAU IX

N°	ω	θ	ψ	ϕ	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$ 1	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$ 2	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_3)}$	$\frac{fg(CH_2)}{fg(CH_3)}$
1	12	326	124	144	1,743	1,492	1,602	2,891	1,798
2	12	330	124	144	1,696	1,425	1,549	2,880	1,859
3	12	334	124	144	1,655	1,371	1,500	2,819	1,880
4	24	326	124	140	1,563	1,355	1,452	2,848	1,962
5	24	330	124	140	1,539	1,316	1,419	2,804	1,976
6	32	318	124	136	1,490	1,351	1,417	2,836	2,002
7	36	306	124	132	1,458	1,421	1,439	3,173	2,204
8	74	352	124	298	1,589	1,491	1,539	2,558	1,663
rapports expérimentaux pour $Eu(fod)_3$:					1,65	1,43	1,54	2,94	1,92

B. Exploration des 4 angles de 10° en 10°

Compte tenu d'un certain arbitraire sur ψ lié à l'imprécision des relations de Karplus, nous avons voulu effectuer un passage sans imposer à priori de conditions sur ψ. Compte tenu des informations antérieures et pour limiter le temps de calcul, nous avons

- fixé un pas de 10°
- limité h à 3 Å
- fait varier ω dans un intervalle - 60°, + 60° pour limiter l'énergie de torsion
- fait varier θ dans l'intervalle stériquement permis 210°, 360°
- fait varier ψ et ϕ dans tout l'intervalle

Les 233 280 conformations sont alors explorées en 30' et l'ordinateur retient 186 solutions compatibles avec les conditions hélicoïdales. L'examen de ces solutions fait ressortir que

a) toutes les conformations permises correspondent à des valeurs de ψ comprises entre 40° et 260°.

b) on trouve bien des conformations très voisines de celles données comme conformation d'énergie minimum par Cornibert et Okamura.

Pour la conformation I $\omega = 0$ $\theta = 322$ $\psi = 123$ $\phi = 149$
on trouve : $\omega = -10°$ $\theta = 320°$ $\psi = 120°$ $\phi = 160°$

Pour la conformation II $\omega = 4°$ $\theta = 240°$ $\psi = 211°$ $\phi = 41°$
on a : $\omega = -20°$ $\theta = 240°$ $\psi = 210°$ $\phi = 40°$
$\omega =$ " " " 50°
$\omega = 0°$ " " 70°

Pour la conformation III $\omega = 36°$ $\theta = 318°$ $\psi = 220°$ $\phi = 247°$
on a : $\omega = 50°$ $\theta = 350°$ $\psi = 220°$ $\phi = 230°$
$\omega = 50°$ $\theta = 350°$ $\psi = 210°$ $\phi = 240°$

Pour la conformation IV $\omega = 34°$ $\theta = 293°$ $\psi = 208°$ $\phi = 290°$
$\omega = 40°$ $\theta = 310°$ $\psi = 200°$ $\phi = 270°$

On a porté dans le Tableau X les 17 solutions pour lesquelles les rapports calculés sont à $\overline{+}$ 25 % des valeurs expérimentales. On voit que l'intervalle est encore réduit :

$$-20 < \omega < 40°$$
$$270 < \theta < 320°$$
$$70 < \psi < 190°$$
$$80 < \phi < 190°$$

On remarque de plus que, dans ces intervalles existe une règle approchée liant ω et θ d'une part, ϕ et ψ d'autre part :

$$250 < \theta - \omega < 290$$
$$260 < \psi + \phi < 280$$

TABLEAU X

N°	ω	θ	ψ	φ	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_3)}$ (1)	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$ (2)	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_3)}$	$\frac{fg(CH_2)}{fg(CH_3)}$
1	40	320	70	190	1,71	1,742	1,726	2,911	1,687
2	40	320	80	180	1,675	1,642	1,659	2,906	1,752
3	40	320	90	170	1,630	1,546	1,587	2,872	1,810
4	40	320	100	160	1,579	1,458	1,516	2,852	1,881
5	20	320	110	160	1,847	1,723	1,783	3,466	1,944
6	40	310	110	150	1,601	1,551	1,576	2,906	1,844
7	40	320	130	130	1,398	1,28	1,337	2,841	2,126
8	30	290	150	110	1,437	1,433	1,435	3,030	2,112
9	10	290	160	110	1,845	1,652	1,743	2,764	1,586
10	10	270	170	90	1,780	1,554	1,660	3,449	2,078
11	20	290	170	100	1,574	1,516	1,544	3,005	1,946
12	30	280	170	90	1,316	1,355	1,335	2,843	2,129
13	0	270	180	90	1,75	1,541	1,639	2,856	1,743
14	-20	270	190	90	1,62	1,474	1,543	2,344	1,519
15	-10	270	190	90	1,584	1,465	1,522	2,596	1,706
16	0	260	190	80	1,476	1,432	1,454	3,141	2,160
17	0	270	190	90	1,532	1,465	1,498	2,687	1,794
rapports expérimentaux pour $Eu(fod)_3$					1,65	1,43	1,54	2,94	1,92

C. Calcul des facteurs géométriques des hélices de Cornibert et d'Okamura

Nous avons repris les 4 jeux d'angles correspondant aux hélices proposées par Cornibert et Okamura et nous avons:

- vérifié qu'ils correspondaient bien aux critères de conformation hélicoïdale (test du programme).

- calculé les rapports des facteurs géométriques, moyens qui sont donnés dans le Tableau XI

TABLEAU XI

N°	ω	θ	ψ	ϕ	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$ (1)	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$ (2)	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_3)}$	$\frac{fg(CH_2)}{fg(CH_3)}$
I	0	322	123	149	2,018	1,842	1,926	2,925	1,519
II	4	240	211	41	0,702	1,224	0,892	3,117	3,493
III	36	318	220	247	0,978	1,512	1,188	2,319	1,952
IV	34	293	218	266	0,445	1,021	0,620	-0,313	-0,504
rapports expérimentaux pour $Eu(fod)_3$					1,65	1,43	1,54	2,94	1,92

L'écart avec l'expérience dépasse 25 % dans tous les cas. La plus proche est la conformation I dont effectivement tous les angles de rotation interne se trouvent dans les intervalles angulaires définis dans les paragraphes A) et B).

D. Raffinement de la structure

Grace aux délimitations mises en évidence par les calculs exploratoires on peut, dans des limites de temps de calcul raisonnable, raffiner maintenant le calcul pour obtenir une conformation donnant des rapports aussi voisins que possible de l'expérience. Il est inutile de réduire le pas, puisque ayant fixé les longueurs et les angles des liaisons, il est illusoire de vouloir définir les angles de rotation interne à mieux que 4°. Le choix entre des conformations en bon accord avec l'expérience pourra être fait sur la base :

- des empêchements stériques (somme des rayons de Van des Waals entre tous les atomes non liés)

- de la possibilité d'obtenir par une simple variation de h des rapports simultanément compatibles avec les résultats obtenus avec les trois chélates.

Lors d'un premier passage, on a examiné la zone délimitée par les angles suivants :

$$0° < \omega < 40°$$
$$290° < \theta < 350°$$
$$112° < \psi < 144°$$
$$120° < \phi < 160°$$

avec un pas de progression de 4° sur chacun des angles et des distances h égales à 3,0, 3,3 et 3,6 Å.

L'ordinateur a retenu 188 solutions hélicoïdales. Parmi celles-ci, il s'en trouve un grand nombre dont les rapports des facteurs géométriques moyens sont très proches (< 10 %) des valeurs obtenues dans le cas de l'$Eu(fod)_3$.

Sur l'ensemble des solutions hélicoïdales on remarque :

1) qu'aucune solution avec $\omega = 0$ n'est compatible avec l'expérience (voir les résultats calculés pour l'hélice I de Cornibert).

2) lorsque les valeurs de ψ augmentent le facteur géométrique du CH_3 devient systématiquement trop grand.

Ces constatations peuvent être faites sur les solutions reportées dans le Tableau XII où l'on n'a conservé que les solutions donnant des rapports à $\mp$ 10 % des résultats expérimentaux.

TABLEAU XII

ω	θ	ψ	ϕ	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)_1}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)_2}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_3)}$	$\frac{fg(CH_2)}{fg(CH_3)}$	$h_{(Å)}$
16	330	116	152	1,684	1,438	1,551	3,098 n	1,998	3
24	322	116	148	1,654	1,472	1,558	2,911	1,869	3
24	322	120	144	1,624	1,435	1,523	2,879	1,890	3
12	330	124	144	1,696	1,425	1,549	2,880	1,859	3
12	330	128	140	1,672	1,400	1,524	2,802	1,836	3
20	314	136	128	1,617	1,453	1,531	2,807	1,833	3
20	302	144	116	1,599	1,502	1,549	2,917	1,884	3
valeurs expérimentales pour $Eu(fod)_3$				1,65	1,43	1,54	2,94	1,92	

Dans l'intervalle défini par les valeurs extrêmes du Tableau XII, on a refait un passage en faisant varier h de 2,8 à 3,6 Å par pas de 0,1 Å pour avoir une vue plus détaillée de

l'évolution des résultats avec la distance en vue d'une comparaison des différents chélates. Les 11 conformations donnant un accord satisfaisant avec les résultats obtenus pour $Eu(fod)_3$ avec $h \sim 2,9 - 3,0$ Å et pour $Pr(Fod)_3$ avec $h \sim 3,2 - 3,3$ Å sont données dans le Tableau XIII.

Pour ces 11 conformations on a calculé les distances entre les groupes pouvant présenter le risque le plus grand d'empêchement stérique à savoir O_1'-ME_2 et O_1' - H_2. Les résultats donnés dans le Tableau XIV peuvent être comparés à la somme des rayons de Van der Waals $\sim 3,35$ Å pour oxygène-méthyle et $\sim 2,25$ pour oxygène-hydrogène.

Tableau XIV

N° de la conform.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O_1' - ME_2	3,23	3,17	3,23	3,48	3,34	3,34	3,40	3,34	3,25	3,18	3,25
O_1' - H_2	2,27	2,30	2,26	2,17	2,25	2,25	2,22	2,26	2,32	2,36	2,32

Les conformations les plus probables sur cette base sont les conformations 5 à 8 qui définissent donc un jeu d'angles de rotation interne:

$$\begin{aligned} \omega &= 20° \mp 4° \\ \theta &= 318° \mp 4° \\ \psi &= 132° \mp 4° \\ \phi &= 132° \mp 4° \end{aligned}$$

correspondant à une hélice de chiralité gauche.

Les coordonnées atomiques de la conformation 6 sont données en Å dans le Tableau XV, où l'axe des z est parallèle à l'axe de l'hélice et où le plan yz contient le carbonyle $C_1 = O_1'$.

Les trois projections suivant les plans xz, yz et xy sont donnés sur la Figure 19.

TABLEAU XIII

N°	ω	θ	ψ	ϕ	h	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)_1}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)_2}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_2)}$	$\frac{fg(CH)}{fg(CH_3)}$	$\frac{fg(CH_2)}{fg(CH_3)}$
1	24	322	116	148	3,0	1,654	1,472	1,558	2,911	1,869
					3,3	1,635	1,453	1,538	2,540	1,651
2	24	326	116	148	3,0	1,615	1,407	1,504	2,929	1,948
					3,2	1,606	1,401	1,496	2,638	1,763
3	24	322	120	144	3,0	1,624	1,435	1,523	2,879	1,89
					3,2	1,614	1,429	1,516	2,622	1,73
4	12	326	128	140	3,0	1,714	1,457	1,575	2,828	1,795
					3,2	1,700	1,454	1,567	2,599	1,658
5	12	330	128	140	3,0	1,672	1,400	1,524	2,802	1,836
6	20	318	128	136	2,9	1,665	1,474	1,564	2,950	1,887
					3,3	1,639	1,468	1,549	2,517	1,625
7	12	326	132	136	2,9	1,688	1,425	1,545	2,904	1,879
					3,1	1,680	1,430	1,545	2,657	1,720
					3,2	1,673	1,429	1,542	2,553	1,656
8	20	318	132	132	2,9	1,627	1,434	1,524	2,922	1,917
					3,2	1,613	1,438	1,521	2,585	1,700
9	20	314	136	128	2,9	1,621	1,449	1,531	2,923	1,910
					3,2	1,603	1,455	1,525	2,608	1,710
10	20	318	136	128	2,9	1,591	1,400	1,490	2,902	1,948
					3,2	1,578	1,411	1,490	2,566	1,722
11	16	310	144	120	2,8	1,667	1,475	1,565	3,014	1,926
					3,2	1,628	1,487	1,554	2,612	1,681
expérience $Eu(fod)_3$						1,65	1,43	1,54	2,94	1,92
expérience $Pr(fod)_3$						1,65	1,34	1,48	2,58	1,76

TABLEAU XV

	X	Y	Z
C_1	0,0	0,0	0,0
O_1	1,056	- 0,773	0,367
C_2	1,953	- 0,137	1,311
C_3	2,376	- 1,138	2,388
O'_1	0,0	1,213	0,129
H_2	1,451	0,686	1,774
ME_2	3,196	0,358	0,569
H_3	2,863	- 0,603	3,176
HP_3	3,054	- 1,841	1,950
C_4	1,196	- 1,910	2,983
O_2	0,136	- 1,143	3,353
C_5	- 0,751	- 1,783	4,304
C_6	- 1,176	- 0,781	5,380
O'_2	1,206	- 3,122	3,116
H_5	- 0,240	- 2,601	4,767
ME_5	- 1,994	- 2,290	3,569
H_6	- 1,655	- 1,318	6,172
HP_6	- 1,861	- 0,085	4,943
C_7	- 0,0	0,0	5,967
O_3	1,067	- 0,757	6,334
C_8	1,955	- 0,107	7,278
C_9	2,393	- 1,102	8,355
O'_3	- 0,01	1,213	6,096
H_8	1,440	0,707	7,741
ME_8	3,190	0,406	6,536
H_9	2,871	- 0,560	9,143
HP_9	3,081	- 1,795	7,917

TABLEAU XV (suite)

	X	Y	Z
C_{10}	1,225	- 1,891	8,950
O_4	0,153	- 1,140	9,320
C_{11}	- 0,724	- 1,794	10,271
C_{12}	- 1,164	- 0,799	11,347
O'_4	1,253	- 3,104	9,083
H_{11}	- 0,201	- 2,605	10,734
ME_{11}	- 1,959	- 2,320	9,536
H_{12}	- 1,635	- 1,343	12,139
HP_{12}	- 1,860	- 0,113	10,910
C_{13}	0,0	0,0	11,934
O_5	1,079	- 0,741	12,301
O'_5	- 0,036	1,212	12,063

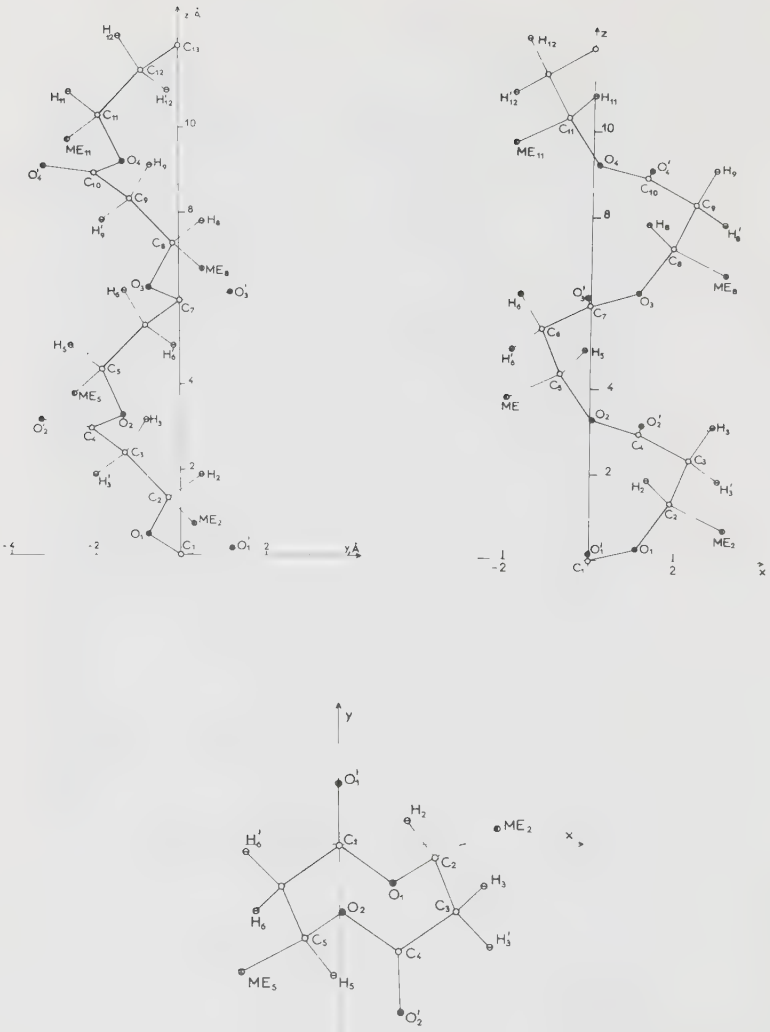


Figure 19 Projections de la structure hélicoïdale.

6. Essai d'application de la méthode des déplacements induits à la résonance du ^{13}C

Il paraissait tentant de confirmer la validité de la structure établie à l'aide de la RMN des protons en étudiant les déplacements induits sur les signaux des ^{13}C et en les comparant aux facteurs géométriques calculés pour cette structure. On verra que dans le cas du ^{13}C l'interaction de contact perturbe en fait totalement les résultats.

a) Etude de la résonance ^{13}C du pHB

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre VARIAN XL 100 travaillant en transformée de Fourier (ν_o ^{13}C = 25,2 MHz). Il est facile grace à un découplage partiel d'identifier les 4 types de carbone $\underline{C}H_3$ (quartet) $\underline{C}H_2$ (triplet) $\underline{C}H$ (doublet) $\underline{C}=O$ (singulet). Ces 4 signaux totalement découplés sont reproduits sur la Fig. 20, les fréquences étant repérées par rapport à une référence où le $CDCl_3$ a la fréquence 2090 H_z.

Par addition d'$Eu(Fod)_3$ on observe les déplacements suivants vers les champs faibles :

CH_3	$\Delta\nu_{H_z}$ = 20	$\Delta\nu_{ppm}$ 0,794
CH_2	50	1,985
CH	60	2,380
C=O	10	0,397

Les déplacements en ppm sont directement comparables aux déplacements des protons mesurés sur la même solution :

H_A	$\Delta\nu$ = 2,82 ppm
H_B	
H_C	$\Delta\nu$ = 4,43
CH_3	$\Delta\nu$ = 1,41

Le calcul des facteurs géométriques au niveau des C (Tableau XV) montre que l'on devrait avoir

$$\Delta\nu\ \underline{C}H_3 > \Delta\nu\ \underline{C} = O > \Delta\nu\ \underline{C}H > \Delta\nu_{\underline{C}H_2}$$

TABLEAU XVI

fg ($\underline{C}H_3$)	=	0,01319
fg ($\underline{C}$ = O)	=	0,00428
fg ($\underline{C}$H)	=	0,00261
fg ($\underline{C}$ H_2)	=	0,00252

alors que l'on a

$$\Delta\nu\ \underline{C}H > \Delta\nu\ \underline{C}H_2 > \Delta\nu\ \underline{C}H_3 > \Delta\nu\ \underline{C} = O$$

Compte tenu du fait que le déplacement du $\underline{C}$ = O est en première approximation indépendant des angles de rotation interne, le très faible déplacement ne peut venir que de l'existence d'un effet de contact, beaucoup plus important au niveau du C que de l'hydrogène[42]. Pour nous en assurer nous avons étudié un ester modèle, l'acétate de méthyle.

b) Etude de l'acétate de méthyle

Les déplacements chimiques des protons et des carbones de l'acétate de méthyle en absence et en présence de chélates sont donnés dans le Tableau XVII.

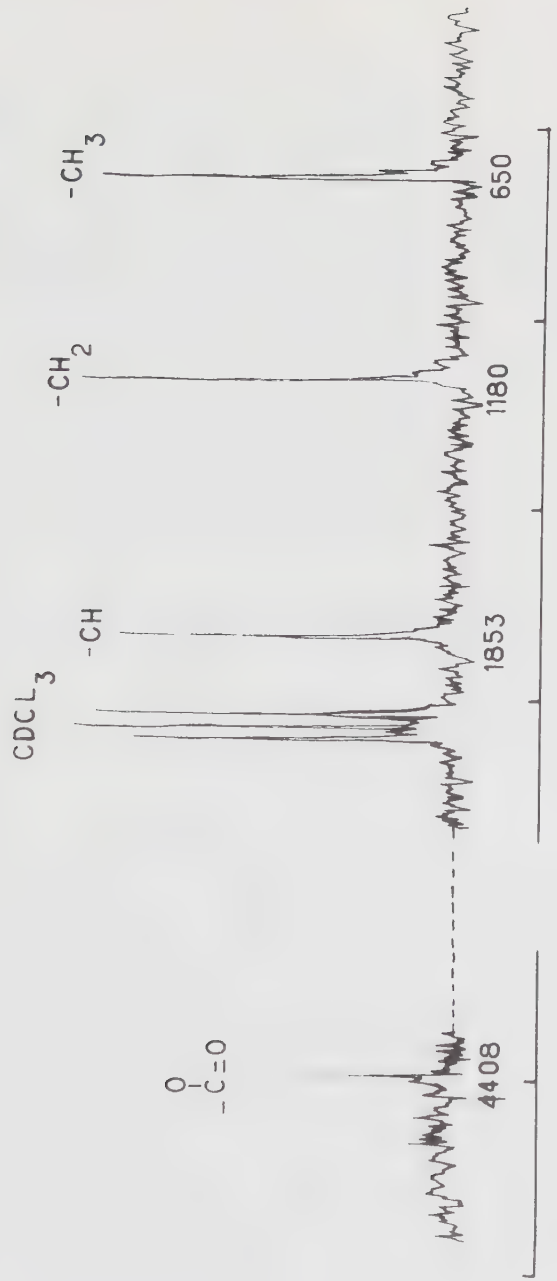


Figure 20 Spectre de R.M.N. du ^{13}C du pHB en solution dans le $CDCl_3$, avec découplage total des protons.

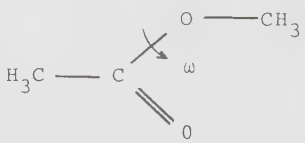
TABLEAU XVII

	$O-\underline{C}H_3$	$\underline{C}H_3-C$	$\underline{C}=O$	$O\underline{C}H_3$	$\underline{C}H_3-C$
$CH_3\ COOCH_3$	364,8 Hz	204,4	4463	1445	668
$+Eu(Fod)_3$	392,0	233,2	4463	1450	678
$+Pr(Fod_3)$	320,1	157,0	4435	1430	645

En utilisant l'Europium et le Praséodyme qui induisent des déplacements en sens inverse on voit facilement par comparaison des glissements de protons et des carbones qu'il faut supposer l'existence d'une interaction de contact conduisant à un déplacement vers les champs forts.

Pour analyser plus quantitativement cette contribution et examiner dans quelle mesure on pourrait l'évaluer nous avons :

- calculé les rapports géométriques en fonction de l'angle de torsion ω du groupe ester



- comparé ces rapports au déplacement chimique des protons pour déterminer la valeur de ω.

- calculé pour la conformation trouvée les déplacements du ^{13}C.

Pour rendre compte du rapport des déplacements des protons observés, soit $\Delta CH_3\text{-}C/\Delta OCH_3 = 1,06$, on doit supposer que ω vaut $\sim \mp 90°$, ce qui est très étonnant compte tenu de l'énergie de torsion. Si l'on suppose que la rotation est libre on trouve un rapport voisin (0,92). Si on calcule pour $\omega = \mp 90°$ les rapports géométriques au niveau des carbones, on trouve :

	^{13}C	^{1}H
$CH_3\text{-}C$	0,0423	0,0338
$O\text{-}CH_3$	0,0367	0,0319
C = O	0,0875	-

soit l'ordre $\Delta \underline{C} = O > \Delta C\text{-}\underline{C}H_3 > \Delta\ O\underline{C}H_3$

la première inégalité ne dépendant d'ailleurs pas de ω, alors que pour l'Europium on a

$$\Delta\ \underline{C}H_3 > \Delta\ O\underline{C}H_3 > \Delta\ \underline{C} = O$$

c) Conclusion

A moins de trouver des chélates de terres rares dont le mode de complexation minimise les effets de contact[43], ou de pouvoir évaluer cet effet à l'aide de lanthanides non paramagnétiques, il ne semble pas possible d'appliquer à la résonance du ^{13}C la méthode d'analyse conformationnelle développée pour les protons.

CONCLUSION

Nous nous étions fixé comme but au début de ce travail :

- de caractériser quantitativement l'anomalie de pouvoir optique rotatoire liée à la conformation hélicoïdale du pHB,

- d'appliquer pour la première fois de manière quantitative, la méthode des déplacements chimiques induits par complexation avec les chélates de terre rare, à la détermination des coordonnées atomiques.

L'analyse du dichroïsme circulaire de la bande $n\pi^*$ du carbonyle dans le pHB et dans des composés modèles, nous a permis de montrer que la force rotatoire qui lui est associée est au moins doublée dans le polymère.

En utilisant la transformée de Kramers-Kronig du spectre de dichroïsme circulaire pour éliminer la contribution de la transition $n\pi^*$ à la rotation molaire, nous avons pu mettre en évidence le dédoublement de la transition $\pi\pi^*$ dans le polymère.

Si l'on veut essayer de recalculer ces propriétés optiques, il faut connaître de manière détaillée les positions relatives de tous les groupes dans le polymère.

Nous avons montré qu'une telle détermination était possible en calculant les facteurs géométriques qui conditionnent les amplitudes relatives des déplacements de pseudo contact pour les combinaisons des 4 angles de rotation interne compatibles avec la structure hélicoïdale cristalline du pHB.

Nous avons pu ainsi isoler un intervalle étroit de valeurs de ces angles qui est le seul compatible avec les déplacements chimiques observés :

$$\omega = 20° \mp 4° \quad \theta = 318° \mp 4° \quad \psi = 132 \mp 4° \quad \phi = 132 \mp 4°$$

Cette structure est voisine de l'une des structures obtenues par Cornibert à partir de calculs d'énergie minimum, mais en diffère par l'importance de la torsion du groupe ester. Or les calculs montrent bien qu'il est impossible d'obtenir un accord avec l'expérience pour $\omega = o$ et que toutes les hélices proposées présentent des rapports géométriques incompatibles avec l'expérience.

L'accord très satisfaisant entre la théorie et l'expérience nous permet d'ailleurs de tirer de nos résultats une valeur des constantes magnétiques des chélates d'Europium et de leur distance de fixation sur un carbonyle ester. En supposant une fixation quantitative du chélate on trouve :

$$\frac{(g_{//} + 2g_{\perp})(g_{//} - g_{\perp}) J (J + 1)}{9} = \begin{matrix} 6{,}05 \text{ pour } Eu(fod)_3 \\ 2{,}1 \text{ pour } Eu(thd)_3 \end{matrix}$$

Ces valeurs peuvent se révéler intéressantes pour interpréter non seulement les rapports mais les valeurs absolues des déplacements chimiques.

La connaissance simultanée des constantes optiques et de la conformation hélicoïdale ouvre la voie à l'application au pHB des méthodes théoriques de calcul des propriétés optiques connaissant la structure. Ces théories, essentiellement utilisées jusqu'à présent dans le cas des polypeptides, doivent

être appliquées à d'autres exemples pour mettre en évidence les approximations acceptables en vue d'établir une méthode générale fiable permettant d'interpréter les modifications spectroscopiques en terme de changement de conformation des biopolymères. Signalons que pour la structure du pHB que nous avons déterminé, nous avons calculé dans l'approximation dipolaire, l'interaction entre deux chromophores voisins qui conditionne le dédoublement de la transition $\pi\pi^*$. Le dédoublement trouvé correspond à une interaction attractive. Le calcul montre que le terme attractif entre deux résidus d'un même tour est très voisin du terme répulsif entre deux chromophores déduits l'un de l'autre par la translation de 5,96 Å et qu'il est impossible de conclure avec un modèle limité à l'interaction dipolaire entre plus proches voisins.

BIBLIOGRAPHIE

1. Lemoigne M., Ann. de l'Inst.Pasteur, 41, 148 (1927)
2. Schlegel H.G., Gottschalk G., R. Von Bartha, Nature, 191, 463 (1961)
3. Schlegel H.G., Gottschalk G., Angew.Chem., 74, 342 (1962)
4. Lundgren, Alper R., Schnaitman C., R.H. Marchessault, J. Bactério.89, 245 (1965)
5. a) Okamura K., R.H. Marchessault, Conformations of Biopolymers, G.N. Ramachandran, Academic Press, London (1967)
   b) Okamura K., Ph.D. Thesis, Chemistry Department and Cellulose Research Institute, State University of New York, Syracuse N.Y.
   c) R.H. Marchessault, K. Okamura, C.J.Su, Macromolecules, 3, 735 (1970)
6. Cornibert J., R.H. Marchessault, H. Benoit, G. Weill, Macromolécules, 3, 741 (1970)
7. Cornibert J., Thèse de 3e cycle, Faculté des Sciences, Strasbourg (Déc. 1968)
8. a) Cornibert J., Thèse Ph.D., Université de Montréal, Département de Chimie (Août 1972)
   b) Cornibert J., R.H. Marchessault, J.Mol.Biol., 71, 735 (1972)
9. A. Moscowitz dans Djerassi 'Optical Rotatory Dispersion' Mc Graw Hill N.Y., (1960) p. 160
10. Yamaoka K.K., Biopolymers, 2, 219 (1964)
11. Condon, Altar, Eyring, J.Chem.Phys., 5, 753 (1937)
12. J.G. Kirckwood, J.Chem.Phys., 5, 479 (1937)
13. Pino P., Ciardelli F., Lorenzi G.P., Montagnol G., Macro.Chem. 61, 207 (1963)
15. Brewster J.H., J.A.C.S., 81, 5475 (1959)
15. Bayley P.M., Eigil B. Nielsen, J.A. Schellman, J.Phys.Chem., 73, 228 (1969)
16. a) Tinoco I. Jr., J.Chem.Phys., 33, 1332,(1960), erratum, 34, 1067 (1961)
    b) Tinoco I. Jr., J.A.C.S., 82, 4785 (1960), erratum, 84, 5047 (1961)
17. Kuhn W.,'Stereochemie' K. Freudenberg, Ed.Deuticke Leipzig, 317 (1933)

18. Moffitt W., J.Phys.Chem., 25, 467 (1956)
19. Moffitt W., D. Fitts, J.G. Kirkwood, P.N.A.S., 43, 723 (1957)
20. Cavanaugh J.R., J. Chem.Phys., 39, 2378 (1963)
21. Karplus M., J.Phys.Chem., 64, 1793 (1960)
22. Karplus M. , J.Chem.Phys., 30, 11 (1959)
23. Sheppard N., Turner J.J., Proc.Roy.Soc., A, 252, 506 (1959)
24. Lemieux R.U., Stevens J.D., Fraser R.R., Canad.J.Chem., 40, 1955 (1962)
25. Musher J.I., J.Chem.Phys., 34, 594 (1961)
26. Abraham R.J., Mc Lauchlan K.A., Mol.Phys. 5, 513 (1962)
27. Gutowsky H.S., Belford G.G., Mc Mahon P.E., J.Chem.Phys., 36, 3353 (1962)
28. Abraham R.J., Holker J.S.E., J.Chem.Soc., 806 (1963)
29. Abraham R.J., Pachler K.G.R., Mol.Phys., 7, 165 (1964)
30. Aksel A. Bothner-By Adv.in Magnetic Resonance, Vol. I., 195 (1965)
31. Cours Varian, Zurich (1964)
32. Karplus S., Karplus M., P.N.A.S., 69, 3204 (1972)
33. R. Von Ammon, R.D. Fischer, Angew.Chem., 11, 675 (1972)
34. a) Demarco P.V., J.A.C.S., 92, 5734 (1970)
    b) Cockerill A.F., Rackham D.M., Tetrahedron Letters, 5149 (1970)
    c) Tori K., Yoshimura Y., Mureguki R. Tetrahedron Letters, 333, (1971)
    d) Granger P., Claudon M.M., Guinet J.F., Tetrahedron Letters, 4167 (1971)
    e) Sharipo B.L., Hlubucek J.R., Sullivan G.R., Johnson L.F., J.A.C.S., 3281 (1971)
    f) Platzer N., Demerseman P., Bull.Soc.Chim., 1, 192 (1972)
35. a) Caple R., Kuo S.C., Tetrahedron Letters, 4413 (1971)
    b) Keith L.H., Tetrahedron Letters, 3 (1971)
36. a) Wolkowski Z.W., Tetrahedron Letters, 821 (1971)
    b) Belander P., Freppel C., Tizané D., Richer J.C., Chem. Comm., 266 (1971)
    c) Beauté C., Wolkowski Z.W., Merda, J.P., Lelandais D., Tetrahedron Letters, 2473 (1971)

37. a) Lafuma F., Quivoron C., Champetier C., Compt.Rend.Acad.Sci. 272, 2020 (1971)
b) Carroll F.I., Blackwell J.J., Tetrahedron Letters, 4173 (1970)
c) Liska F.J., Fentiman A.F., Foltz R.J., Tetrahedron Letters, 4657 (1970)
38. a) Ernst L., Mannschreck A., Tetrahedron Letters, 3023 (1971)
b) Beauté C., Wolkowski Z.W., Thoai N., Tetrahedron Letters, 817 (1971)
c) Isbrankt L.R., Rogers M.T., Chem.Comm., 1378 (1971)
39. Katritzky A.R., Smith A., Tetrahedron Letters, 1765 (1971)
40. Guillet J.E., Peat I.R., Reynolds W.F., Tetrahedron Letters, 3493 (1971)
41. Barry C.D., North A.C.T., Głasel J.A., Williams R.J.P., Xavier A.V., Nature, vol. 232, July 23 (1971)
42. C. Marzin, D. Leibfritz, G.E. Hawkers, J.D. Roberts, PNAS, 70, 562 (1973)
43. J. Reuben J.S. Leigh Jr., J.A.C.S., 94, 2789 (1972)